ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

4. BAND, HEFT 1/2

MIT 31 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juni 1929

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Gerhard Jung und *Arthur Schleede*, Über die Molekularpolarisation von symmetrisch, aber unstarr gebauten Molekülen. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 31. 5. 29.)

Dan Rădulescu und *F. Bărbulescu*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. I. Struktur der Absorptionsresonatoren der halochromen Komplexverbindungen der Chinone und Chinhydrone. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 5. 29.)

Dan Rădulescu und *A. Georgescu*, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. II. Die Polarität der Substituenten als entscheidender Faktor der Bandenverschiebung. (Mit 7 Figuren im Text.) (Eingangen am 25. 5. 29.)

Dan Rădulescu, Beiträge zur Bestimmung der Struktur der Absorptionsresonatoren der organischen Chromophore. III. Halochromieerscheinungen beim Sulfonieren. Vorläufige Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 5. 29.)

A. Burgeni, *O. Kratky* und *K. Weissenberg*, Röntgenspektrographische Beobachtungen an Cellulose. V. Das Gitter der Hydratcellulose. (Mit 16 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 6. 29.)

H. Ley und *B. Arends*, Absorption der Carboxylgruppe im kurzwelligen Ultraviolett. Vorläufige Mitteilung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 5. 6. 29.)

Gerhard Herzberg, Die Dissoziationsarbeit von Sauerstoff. (Eingegangen am 6. 6. 29.)

Fritz Weigert und *K. Nakashima*, Photodichroismus und Photoanisotropie. V. Farbenanpassungen in Farbstoffsystemen. (Mit 26 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 29.)

A. Petricaln und *J. Hochberg*, Über die Ramanspektren einiger organischer und anorganischer Verbindungen. (Eingegangen am 10. 6. 29.)

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 4

MIT 154 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1929 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 4.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im Juni 1929. Seite

Heft 3.

Ausgegeben im Juli 1929.

Heft 4.

Ausgegeben im Juli 1929.

Heft 5.

Ausgegeben im Juli 1929.

Heft 6.

Ausgegeben im August 1929.

Die Dampfdruckkonstante des Neons.

Von

Klaus Clusius.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 4. 29.)

Die spez. Wärmen des kondensierten Neons werden ermittelt; mit ihrer Hilfe wird aus den Dampfdrucken des festen Neons die Dampfdruckkonstante zu $+0{\cdot}39_6 \pm 0{\cdot}040$ bestimmt. Dieser Wert stimmt mit dem theoretisch erhaltenen Ergebnis von $+0{\cdot}37_0$ gut überein, so dass die Annahme von verschiedenen Quantengewichten für Gas und Kondensat nicht erforderlich ist.

1. Die Dampfdruckgleichung für das einatomige ideale Gas lautet

$$\log p = -\frac{L_0}{4{\cdot}571\,T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}571}\int\limits_0^T \frac{dT}{T^2}\int\limits_0^T C_{\text{kond}}\, dT + j_p, \qquad (1)$$

wobei p den Dampfdruck der Substanz in Atmosphären, T die zu p gehörige absolute Temperatur, L_0 die Verdampfungswärme am absoluten Nullpunkt und j_p eine individuelle Integrationskonstante (die sogenannte Dampfdruckkonstante) bedeuten; durch das Doppelintegral wird der Energieinhalt des Bodenkörpers in Rechnung gestellt. Eine praktische Prüfung der Gleichung ist natürlich nur an Elementen möglich, deren Dampf zudem — was eine weitere erhebliche Einschränkung mit sich bringt — einatomig sein muss. Letztere Forderung wird bei bequem zugänglichen Temperaturen eigentlich nur von den Edelgasen und einigen Metalldämpfen erfüllt; doch ist bei Metallen die Gefahr einer Doppelmolekülbildung besonders bei tieferen Temperaturen oft nicht von der Hand zu weisen.

Wirklich zuverlässiges Versuchsmaterial ist noch sehr spärlich; so liessen sich nur für Quecksilber[1]), Wasserstoff[2]) und Argon[3]) ent-

[1]) Quecksilber wurde bereits von Nernst (Neuer Wärmesatz; 1918) berechnet, dessen Ergebnis später von Simon, Z. physikal. Chem. **107**, 179. 1923, auf Grund ergänzender Messungen der spez. Wärme korrigiert wurde. Dabei zeigte sich dann eine kleine Abweichung vom theoretischen Wert, die einer Deutung zunächst nicht zugänglich war; doch hat sich herausgestellt, dass die Genauigkeit der benutzten Verdampfungswärme überschätzt worden ist, so dass auch für Quecksilber die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment als gesichert gelten kann. (Vgl. z. B. F. Lange und F. Simon, Z. physikal. Chem. **134**, 379. 1928). [2]) F. Simon, Z. Physik **15**, 307. 1923. [3]) F. Born, Ann. Phys. **69**, 473. 1922.

sprechende Berechnungen mit wirklich zufriedenstellender Genauigkeit durchführen. Das ist um so bedauerlicher, als sich j_p ganz unabhängig von thermodynamischen Betrachtungen aus statistischen Überlegungen bestimmen lässt und ein Vergleich des nach beiden Methoden erhaltenen Resultats von erheblichem Interesse ist.

In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch gemacht werden, das experimentelle Material zu erweitern. Da bis jetzt aus der nullten Gruppe des periodischen Systems nur Argon untersucht wurde, lag es nahe, noch ein Edelgas in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen. Hierfür kam aus praktischen Gründen zunächst nur das Neon[1]) in Frage.

Da neue und offenbar sehr sorgfältige Dampfdruckmessungen von Neon[2]) existieren, konnte der experimentelle Teil der Arbeit sich im wesentlichen auf die Ermittlung der spezifischen Wärmekurve C_p-T beschränken, soweit sie für den vorliegenden Zweck gebraucht wurde. Doch war es von Interesse, darüber hinaus den Verlauf der spezifischen Wärme der Flüssigkeit im Sättigungszustand C_s und bei konstantem Volumen C_v, sowie einige Punkte im hyperkritischen Gebiet in grossen Zügen festzulegen, obwohl diese Messungen mit der hier gestellten Aufgabe nicht in direktem Zusammenhang stehen.

2. Zur Bestimmung der spezifischen Wärme kam die kürzlich vom Verfasser[3]) beschriebene Apparatur mit geringen Veränderungen zur Verwendung. Das Neon[4]) (Fig. 1) befand sich in einer kleinen 400 cm³ fassenden Stahlbombe B unter einem Druck von etwa 35 Atm. Es konnte durch das Ventil V_2 in die zum Kalorimeter führende Kapillare eingelassen werden, wobei es vorher noch ein waschflaschenartiges Stahlrohr R passierte, das mit Holzkohle gefüllt war und in flüssige Luft tauchte. So wurde einmal einer Verstopfung der Ka-

---

[1]) Bei Krypton und Xenon bereitet die Beschaffung einer für die Untersuchungen genügenden Substanzmenge Schwierigkeiten. Von Helium liegen zwar sowohl Messungen der spezifischen Wärme als auch Dampfdruckmessungen vor; eine Berechnung scheint jedoch zur Zeit noch wenig aussichtsvoll, solange eine einwandfreie Extrapolation der spezifischen Wärme bis zum absoluten Nullpunkt und eine ausreichende Berücksichtigung der sehr grossen Abweichungen vom idealen Gaszustand nicht mit Sicherheit durchführbar sind. [2]) C. A. Crommelin und R. O. Gibson, Leid. Comm. 185b. [3]) Z. physikal. Chem. (B) **3**, 41. 1929. [4]) Die Firma Lindes Eismaschinen A.-G. ermöglichte die Durchführung der Arbeit durch schenkungsweise Überlassung von 30 Litern reinsten Neons (nach der mitgelieferten Analyse über 99·5% *Ne*; unter 0·5% *He*), wofür ich auch hier meinen besten Dank aussprechen möchte.

pillaren durch ausfrierende Luftspuren wirksam begegnet; andererseits konnte das im Kalorimeter befindliche Kondensat im Interesse einer möglichst vollständigen Füllung zum Schluss noch unter einen Druck von 50 Atm. und mehr genommen werden, indem man dem Kohlerohr Gelegenheit zu einer geringen Erwärmung und damit zur Abgabe des absorbierten Neons gab. Die Mengenbestimmung wurde durch volumenometrische Messung mit dem Kolben K und dem Manometer M' in der üblichen Weise durchgeführt. Vorher musste natürlich das Stahlgefäss mit der Holzkohle durch ein einfaches Verbindungsrohr ersetzt werden, um Adsorptionseinflüsse auszuschalten.

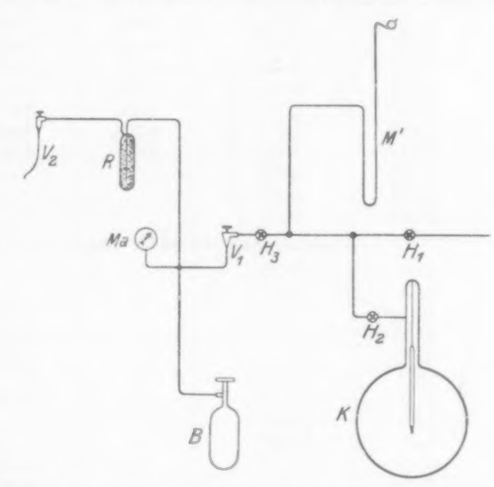


Fig. 1. Apparatur zum Einfüllen und zur Mengenmessung des Neons.

Zu den Ergebnissen, die in der Tabelle 1 und Fig. 2 mitgeteilt sind, sind noch folgende Bemerkungen zu machen: Bei der Auswertung des Doppelintegrals kommt es sehr auf eine sichere Extrapolation der C_p-T-Kurve bis zum absoluten Nullpunkt an. Am einfachsten und willkürfreiesten schien folgendes Vorgehen: Die erhaltenen C_p-Werte wurden zunächst auf C_v reduziert; dabei kam die Nernst-Lindemannsche Näherungsgleichung

$$C_p - C_v = 0{\cdot}0214\, C_p^2 \frac{T}{T_s}$$

zur Verwendung; wenn diese Beziehung für den vorliegenden Fall auch keineswegs exakt gilt, so scheint ihre Anwendung doch bei den tieferen Temperaturen zum Zwecke einer Umrechnung unbedenklich,

Tabelle 1.

Reihe	I:	0·2150 Mole	Kupferkalorimeter
„	II:	0·4307 „	
„	III:	0·1998 „	Stahlkalorimeter
„	IV:	0·1882 „	
„	V:	0·1817 „	
„	VI:	0·1477 „	
„	VII:	0·1136 „	

	R	T_{abs}	C_p bzw. $C_{s\,beob}$	$C_p - C_v$	C_v	Θ_D
fest	I	11·24	$1{\cdot}84_2$	$0{\cdot}03_3$	$1{\cdot}80_9$	63·0
	I	13·07	$2{\cdot}38_2$	$0{\cdot}06_5$	$2{\cdot}31_7$	63·2
	II	15·28	$3{\cdot}02_2$	$0{\cdot}12_1$	$2{\cdot}90_1$	62·8
	I	15·64	$3{\cdot}15_4$	$0{\cdot}13_5$	$3{\cdot}01_9$	62·3
	I	18·40	$3{\cdot}91_0$	$0{\cdot}24_5$	$3{\cdot}66_5$	60·5
	II	19·77	$4{\cdot}28_0$	$0{\cdot}31_6$	$3{\cdot}96_4$	59·1
	II	21·15	$4{\cdot}66_0$	$0{\cdot}39_9$	$4{\cdot}26_1$	57·0
	I	21·25	$4{\cdot}83_5$	—	—	—
	II	22·57	$5{\cdot}23_5$	—	—	—
	II	23·65	$5{\cdot}82_5$	—	—	—
			Schmelzpunkt bei 24·59° abs			
flüssig	III	27·8	8·06	—	—	—
	III	28·5	8·13	—	—	—
	I	30·1	—	—	5·46	—
	I	32·25	—	—	5·15	—
	III	34·85	—	—	4·86	—
	III	35·0	—	—	4·71	—
	IV	37·5	—	—	4·48	—
	VI	37·9	11·17	—	—	—
	VI	39·1	11·47	—	—	—
	IV	39·3	—	—	4·36	—
	V	39·95	—	—	4·26	—
	VII	40·25	12·93	—	—	—
	V	41·5	—	—	3·99	—
	VII	41·85	13·78	—	—	—
	VI	43·8	—	—	4·18	—
hyperkritisch	VII	49·9	—	—	4·20	—
	VII	52·5	—	—	4·04	—

zumal hier die Korrektion nur 2 bis 4% des Absolutwertes repräsentiert. Die so erhaltenen C_v-Werte wurden zur Bestimmung der charakteristischen Temperatur Θ der Debyeschen Formel für die Atomwärme herangezogen; diese Werte sind in der Tabelle ebenfalls eingetragen. Wie man bemerkt, wird unterhalb von 16° abs. mit dem Wert 63 befriedigende Konstanz für Θ erreicht. Die Extrapolation bis $T=0$ konnte also mit ausreichender Genauigkeit erfolgen, wenn bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Differenz $C_p - C_v$ die Debyesche C_v-Kurve für $\Theta = 63$ benutzt wurde. Der hier erhaltene Wert

für die charakteristische Temperatur steht übrigens in befriedigender Übereinstimmung mit dem von BENNEWITZ und SIMON[1]) abgeschätzten Θ-Wert ($\Theta = 60$), den sie auf Grund der Annahme ermittelten, dass die Abweichungen von der TROUTONschen Regel durch das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie zu erklären sind[2]).

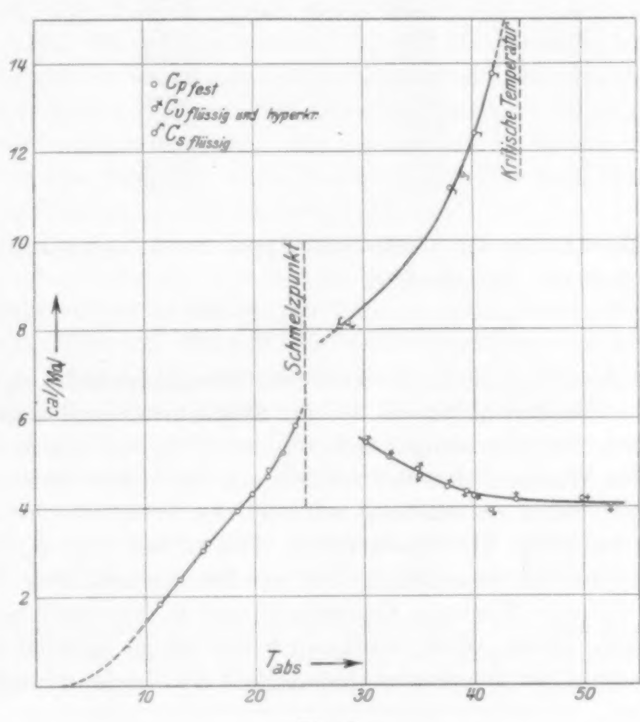


Fig. 2.
Spezifische Wärmen von Neon in festem, flüssigen und hyperkritischen Zustand.

Die Auswertung des Doppelintegrals wurde in der Nähe von $T = 0$ rechnerisch, sodann bis zum Schmelzpunkt graphisch durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 verzeichnet, soweit sie zur Berechnung der Dampfdruckkonstanten in Frage kommen.

---

1) BENNEWITZ und SIMON, Z. Physik **16**, 183. 1923. 2) Freilich kann dieser Umstand schwerlich als Beweis für die Existenz einer Nullpunktsenergie gelten, da die Abweichungen von der TROUTONschen Regel noch auf andere Weise, z. B. durch Quanteneffekte, die von vornherein mit der Nullpunktsenergie nicht identisch zu sein brauchen, gedeutet worden sind. Vgl. z. B. A. BYK, Ann. Phys. **69**, 161. 1922.

Tabelle 2.

T_{abs} in Grad	$\int_0^T C_{kond}\, dT$	$\eta_{kond} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{kond}\, dT$
6	$0{\cdot}59_0$	0·0339
8	$1{\cdot}80_0$	0·0782
10	$4{\cdot}08_0$	0·1472
12	$7{\cdot}58_0$	0·2408
14	$12{\cdot}30_8$	0·3565
16	$18{\cdot}21_8$	0·4909
18	$25{\cdot}25_3$	0·6402
20	$33{\cdot}37_0$	0·8017
22	$42{\cdot}67_0$	0·9733
24	$53{\cdot}64_0$	1·1546

Die Berechnung der spezifischen Wärme im Sättigungszustand C_{fls} erfolgte nach der Beziehung[1]):

$$C_{fl/g} = m_{fl} C_{fls} + m_g C_{gs} + \frac{dm}{dT} \cdot L;$$

hier bezeichnet $C_{fl/g}$ die direkt ermittelte Wärmekapazität, m_{fl} und m_g sind die vorhandenen Massen der im Flüssigkeits- und Gaszustand befindlichen Substanzmenge und C_{fls} und C_{gs} die dazugehörigen spezifischen Wärmen. Das dritte Glied auf der rechten Seite berücksichtigt den durch die Heizung während des Versuchs verdampften oder kondensierten Flüssigkeitsanteil. Die Grösse von m_{fl} und m_g kann leicht aus der Gesamtmenge und den Sättigungsdichten ermittelt werden, die von Mathias, Crommelin und K. Onnes[2]) bestimmt worden sind. Dieser Arbeit wurde auch das nötige Material zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungswärme entnommen.

Wie Tabelle 1 zeigt, nehmen die direkt gemessenen C_v-Werte für die Flüssigkeit mit steigender Temperatur stark ab. Dieses Ergebnis bestätigt einen entsprechenden von Eucken und Hauck[3]) am Argon gemachten Befund. Auch im hyperkritischen Gebiet hält dieser Abfall noch an[4]). Der Verlauf der C_v-Kurve nach tieferen Temperaturen zu

[1]) Vgl. z. B. Handbuch der Experimentalphysik von W. Wien, Bd. VIII, 1 (Energie- und Wärmeinhalt), S. 292. [2]) Mathias, Crommelin und K. Onnes, Comm. Leid. 162b. [3]) Eucken und Hauck, Z. physikal. Chem. **134**, 161. 1928. Vgl. auch Eucken und Seekamp, Z. physikal. Chem. **134**, 178. 1928. Dem von diesen Autoren berechneten theoretischen Verlauf passt sich die C_v-Kurve des Neons noch etwas besser an als die des Argons. [4]) Um zu untersuchen, ob bei den im Gefäss vorhandenen grossen Drucken eine merkliche Dehnung des Gefässes und da-

ist leider erheblich weniger sichergestellt; hinderlich ist hier vor allem der bereits 3° unter dem normalen Siedepunkt liegende Schmelzpunkt. Doch wären gerade hier C_v-Messungen im Hinblick auf die Ergebnisse am Wasserstoff interessant[1]). Bei diesem Gas steigt nämlich die spezifische Wärme C_v der Flüssigkeit zwischen 18° und 35° von 2·7 auf 3·3 cal an, was dem Auftreten eines Quanteneffekts zugeschrieben werden muss. Neon ist nun ausser H_2 und He das einzige Gas, das bei Temperaturen im flüssigen Aggregatzustand existenzfähig ist, bei denen der Nachweis einer quantenhaften Energieverteilung in der Flüssigkeit möglich erscheint. Im Verlauf der C_v-Kurve wäre also beim Neon das Auftreten eines Maximums zu erwarten, für das sich jedoch bis jetzt noch keine Anhaltspunkte ergeben haben.

3. In der Arbeit von CROMMELIN und GIBSON[2]) sind die Neondampfdrucke zwischen 0·55 mm Hg und 26 Atm. mitgeteilt; der Tripelpunkt wird zu 24·57° abs., der Tripelpunktsdruck zu 323·5 mm Hg angegeben. Die von mir auf kalorimetrischem Wege zu 24·59° abs. gefundene Schmelzpunkttemperatur steht also in bester Übereinstimmung mit diesen Angaben. Zur Berechnung der Dampfdruckkonstanten sollen im folgenden nur Dampfdrucke von festem Neon herangezogen werden. Einmal erstrecken sich nämlich diese Werte über ein ausreichend grosses Druckintervall; andererseits ist auch eine Temperaturmessung gerade in diesem Gebiet mit grösster Präzision durchführbar, und es scheint fraglich, ob durch Hinzunahme

mit des Messdrahtes während der Heizung erfolgte, wodurch zu kleine spez. Wärmen vorgetäuscht werden können, wurde das Stahlgefäss in einem Bad von flüssigem Sauerstoff mit Wasserstoff von bekanntem Druck gefüllt. Es ergab sich folgendes:

T gefunden	$\frac{W}{W_0}$ des Pb-Drahtes	Druck im Kalorimeter
90·58	0·29857	1 Atm.
90·69	0·29900	34 „
90·83	0·29951	60 „

Der Effekt ist also geringfügig und kann eine wesentliche Fehlerquelle nicht abgeben, zumal die Dehnung bei tieferer Temperatur noch kleiner ist. Ausserdem nimmt die Kompressibilität der Flüssigkeit mit Annäherung an den kritischen Punkt stark zu, so dass die Worte bei tieferer Temperatur am stärksten beeinflusst werden; immerhin ist die Genauigkeit der C_v- und C_s-Messungen geringer als die des festen Neons zu veranschlagen.

[1]) A. EUCKEN, Berl. Ber. **1914**, 682. Vrhdlg. Physikal. Ges. **18**, 4. 1916.
[2]) Loc. cit.

höherer Temperaturen ein für das Ergebnis wesentlicher Gewinn an Genauigkeit erzielt werden kann. Dies ist um so unwahrscheinlicher, als die Reduktion auf den idealen Gaszustand wegen des Mangels an zuverlässigen Daten sich nur mit mässiger Sicherheit durchführen lässt. Eine Beschränkung auf kleine Druckwerte ist damit von vornherein wünschenswert, weil bei ihnen die Abweichungen sehr viel weniger ins Gewicht fallen.

Es liegt keine Veranlassung vor, einzelnen Messpunkten der holländischen Autoren ein verschiedenes Gewicht zuzulegen[1]; die Ergebnisse liegen zufriedenstellend auf einer $\log p$-$\frac{1}{T}$-Geraden, mit Ausnahme der drei tiefsten Versuchstemperaturen, die daher beiseite gelassen wurden.

Zur Korrektion auf den idealen Gaszustand wurde eine Gleichung der Form

$$pv = RT + Bp$$

zugrunde gelegt, wobei B durch die Beziehung

$$B = b - ART$$

ausgedrückt werden soll. Für A selbst wurde eine Temperaturfunktion der Form

$$A = \frac{A'}{T^{n+1}}$$

gewählt; die DANIEL BERTHELOTsche Zustandsgleichung resultiert dann, wenn $n = 2$ gesetzt wird. Bei den Gasen, die in der Gegend von 80° abs. sieden (Sauerstoff, Stickstoff, Argon), werden so die gemessenen B- und $\frac{dB}{dT}$-Werte in der Tat befriedigend dargestellt[2]; dagegen kann die Temperaturabhängigkeit der B-Werte von Wasserstoff nur mit $n = \frac{4}{3}$ zufriedenstellend wiedergegeben werden[3]).

Für Neon liegen Isothermenmessungen leider nur bis —210° C vor[2]), so dass man zur Ermittlung der B-Werte bei tiefen Tempera-

---

[1]) Mit den Resultaten des Leidener Kälteinstituts sind die Ergebnisse von TRAVERS und JAQUEROD (Phil. Trans. A **200**, 175. 1903), die gelegentlich Neondampfdrucke gemessen haben, nicht in Einklang zu bringen. Diese Autoren fanden bei 20·4° abs. 12·8 mm *Hg*, bei 15·6$_5$° abs. 2·4 mm *Hg*. Da den englischen Forschern nur 20 cm³ Neon zur Verfügung standen, die keiner weiteren Reinigung unterworfen wurden, dürfte ihr Gas noch verunreinigt gewesen sein. [2]) P. G. CATH und H. K. ONNES, Comm. Leiden 156a. [3]) Vgl. BARTELS und EUCKEN, Z. physikal. Chem. **98**, 78. 1921.

turen auf eine Extrapolation angewiesen ist. Es ist hierbei wahrscheinlich, dass man mit $n = \frac{5}{3}$ einen für die vorliegenden Zwecke brauchbaren Anschluss nach tiefen Temperaturen zu erhalten wird[1]). Unter diesen Annahmen ergibt sich aus dem BOYLE-Punkt und dem B-Wert für $-210°$ C A' zu 378.

Zum Zwecke einer Korrektionsrechnung kann der Dampfdruck des festen Neons mit genügender Genauigkeit am bequemsten durch eine Potenzgleichung[2]) von der Form

$$p_f = C \cdot T^x$$

dargestellt werden, wenn man $C = 7{\cdot}41 \cdot 10^{-11}$ und $x = 12{\cdot}81$ setzt.

Durch genauere Berücksichtigung der in der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung auftretenden Differenz von Dampf- und Flüssigkeitsvolumen erhält man als am meisten ins Gewicht fallende Korrektion

$$\alpha = \frac{L}{4{\cdot}571} \int_0^T \frac{A \cdot p_f}{T^2} dT = \frac{L \cdot A' \cdot C \cdot T^{x-n-2}}{4{\cdot}571\,(x-n-2)} = 3{\cdot}35 \cdot 10^{-15} \cdot T^{9{\cdot}14}.$$

Bei Berücksichtigung des Unterschiedes von C_p gegenüber der spezifischen Wärme im gesättigten Zustand für das Gas ergibt sich als zweite Korrektur:

$$\beta = -\frac{L}{4{\cdot}571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T p_f \frac{dA}{dT} dT = -\frac{L \cdot C \cdot A'(n+1)\,T^{x-n-2}}{4{\cdot}571\,(x-n-1)(x-n-2)}$$
$$= -8{\cdot}79 \cdot 10^{-16} \cdot T^{9{\cdot}14}.$$

Für die Druckabhängigkeit der Molwärme des Dampfes trägt schliesslich als letzte Korrektion die Grösse γ Sorge; es ist

$$\gamma = -\frac{1}{4{\cdot}571} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T T \frac{d^2B}{dT^2} p_f\, dT$$
$$= \frac{C \cdot A' \cdot n\,(n+1)}{2{\cdot}3026\,(x-n)(x-n-1)} T^{x-n-1} = 4{\cdot}77 \cdot 10^{-18}\, T^{10{\cdot}14}.$$

---

[1]) Beim Wasserstoff z. B., für den EUCKEN, KARWAT und FRIED (Z. Physik **29**, 1. 1924) aus den Isothermenmessungen von K. ONNES und DE HAAS (Comm. Leiden 127c) zwischen 16·0° und 20·6° abs. mit $n = \frac{4}{3}$ für A' den Wert 116 ableiteten, lässt sich aus der BOYLE-Temperatur und dem B-Wert für 55° abs. in genügender Übereinstimmung ebenfalls mit $n = \frac{4}{3}$ A' zu 120 ermitteln.

[2]) Über deren Ableitung siehe z. B. MÜLLER-POUILLET, Lehrbuch der Physik III, 1, S. 457, 502.

Die Sublimationswärme L wurde für die Zwecke der Korrektionsrechnung zu 500 cal unter Benutzung der Clausius-Clapeyronschen Gleichung in der Form

$$(\log p_1 - \log p_2) = \frac{L \cdot (T_1 - T_2)}{T_1 T_2 \cdot R} \cdot 0{\cdot}4343$$

in der Nähe von 20° abs. ermittelt.

4. Der Berechnung von L_0 und j_p steht nun nichts mehr im Wege. Einzelne Autoren[1]) gingen dazu in der Weise vor, dass zunächst L_0 aus der Dampfdruckkurve unter Berücksichtigung der endlichen Dampfdichte und des Energieinhalts des Kondensats ermittelt und dann j_p aus einem Dampfdruck (meist dem Tripelpunktsdruck) berechnet wurde. Eine andere Möglichkeit besteht darin, L_0 und j_p durch Probieren so lange zu variieren, bis an alle Messpunkte eine möglichst gute Anpassung erreicht ist[2]). Hier soll dieser letztere Weg eingeschlagen, aber das Aufsuchen des richtigen L_0- und j_p-Wertes direkt rechnerisch vorgenommen werden[3]). Gleichung (1) lässt sich nämlich auf die Form bringen:

$$X_i = -\frac{L_0}{4{\cdot}571\, T_i} + j_p, \qquad (2)$$

wobei also jeder absoluten Temperatur T_i ein bestimmter Wert

$$X_i = \log p - \frac{5}{2} \log T + \frac{\Psi_{\text{kond}}}{4{\cdot}571} - \alpha - \beta - \gamma$$

zugeordnet ist (Ψ_{kond} stellt hierbei eine Abkürzung des in Gleichung 1 auftretenden Doppelintegrals dar). Es lässt sich nun zeigen, dass L_0 und j_p mit einem Minimum für die Summe der Fehlerquadrate dann m Einzelwerten gerecht werden, wenn

$$L_0 = 4{\cdot}571 \frac{m \sum_1^m \frac{X_i}{T_i} - \sum_1^m \frac{1}{T_i} \cdot \sum_1^m X_i}{m \sum_1^m \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 - \left(\sum_1^m \frac{1}{T_i}\right)^2}$$

und

$$j_p = \frac{\sum_1^m \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 \cdot \sum_1^m X_i - \sum_1^m \frac{1}{T_i} \cdot \sum_1^m \frac{X_i}{T_i}}{m \sum_1^m \left(\frac{1}{T_i}\right)^2 - \left(\sum_1^m \frac{1}{T_i}\right)^2}$$

gesetzt wird.

---

[1]) Z. B.: F. Born, loc. cit. [2]) Vgl. z. B. Eucken, Karwat und Fried, Z. Physik **29**, 1. 1924. [3]) Auf diese schöne Möglichkeit machte mich Herr Dipl.-Ing. Hiller aufmerksam, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Unter Benutzung dieser Gleichungen[1]) erhält man

$$L_0 = 447{\cdot}5_5 \text{ cal} \quad \text{und} \quad j_{p\,\text{mm Hg}} = 3{\cdot}277$$

oder falls der Druck in Atmosphären gerechnet wird

$$j_{p\,\text{Atm}} = 3{\cdot}277 - \log 760 = 0{\cdot}396.$$

Um eine Abschätzung der Fehlergrösse vornehmen zu können, wurde die Differenz $\log p_{\text{ber}} - \log p_{\text{beob}}$ gebildet. Wie man sieht, ist diese gleich $X_{i\,\text{ber}} - X_{i\,\text{beob}}$, so dass man aus Gleichung (2) erhält:

$$\Delta \log p = \log p_{\text{ber}} - \log p_{\text{beob}} = -\frac{L_0}{4{\cdot}571\,T} + j_p - X_{i\,\text{beob}},$$

wobei man für L_0 und j_p die eben ermittelten Werte einzusetzen hat.

Tabelle 3. $L_0 = 447{\cdot}5_5$ cal; $j_{p\,\text{mm Hg}} = 3{\cdot}277$.

T_{abs}	$\log p_{\text{beob}}$	$\log p_{\text{ber}}$	$\Delta \log p$ ber. — beob.	$\frac{\Psi_{\text{kond}}}{4{\cdot}571}$	$\alpha + \beta + \gamma$
17·30	0·568	0·552	— 0·016	0·1283	0·0005
17·66	0·708	0·699	— 0·009	0·1342	0·0006
18·17	0·892	0·892	— 0·002	0·1429	0·0008
18·46	0·991	0·991	± 0·000	0·1480	0·0010
19·02	1·173	1·176	+ 0·003	0·1578	0·0013
19·45	1·301	1·301	± 0·000	0·1654	0·0016
19·79	1·403	1·405	+ 0·002	0·1714	0·0018
19·87	1·433	1·442	+ 0·009	0·1730	0·0019
19·93	1·450	1·460	+ 0·010	0·1741	0·0019
20·47	1·602	1·614	+ 0·012	0·1840	0·0025
21·85	1·959	1·979	+ 0·020	0·2100	0·0045
22·25	2·045	2·058	+ 0·013	0·2178	0·0053
22·87	2·170	2·170	± 0·000	0·2300	0·0068
23·47	2·290	2·282	— 0·008	0·2418	0·0087
24·00	2·398	2·390	— 0·008	0·2525	0·0107
24·25	2·446	2·436	— 0·010	0·2577	0·0117
24·51	2·498	2·491	— 0·007	0·2630	0·0129
24·53	2·501	2·493	— 0·008	0·2634	0·0130

Die so erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 3 eingetragen, die auch einige der anderen verwendeten Daten enthält, soweit sie von Interesse sind. Die Summe der Abweichungen ergibt Null, wie es verlangt werden muss; es ist jedoch ein deutlicher Gang der $\Delta \log p$ zu beobachten. Indessen sind die Abweichungen dem Absolutwert nach kaum grösser als es bei der Berechnung anderer chemischer Konstanten zu sein pflegt.

[1]) Es ist zu beachten, dass L_0 und j_p als Quotienten der Differenzen zweier grosser Zahlen resultieren; bei der Durchführung der Rechnung müssen daher genügend viele Stellen berücksichtigt werden und Vernachlässigungen sind erst am Schluss gestattet.

Die Hauptunsicherheit rührt wohl von der Grösse der Molwärme her, die immerhin über einen beträchtlichen Bereich extrapoliert werden musste; zudem war das verwendete Neon, wie weiter vorn erwähnt, nicht ganz rein, sondern enthielt noch etwas Helium. Immerhin dürfte der der Molwärme anhaftende Fehler etwa 1·5% des Absolutwertes nicht übersteigen; die von ihr herrührende Unsicherheit würde etwa ± 0·020 für j_p ausmachen. Ferner hat man noch zu bedenken, dass die Dampfdruckmessung von 21·85° aufwärts in einem Wasserstoffgas- und nicht Wasserstoffflüssigkeitskryostaten erfolgte und dass bei dem ausserordentlich steilen Anstieg der Neondampfdruckkurve ein ganz geringer systematischer Fehler in der Temperaturmessung[1]) den Dampfdruck schon erheblich fälscht. Beachtet man ferner, dass der endlichen Dampfdichte wegen der Unsicherheit der Unterlagen nur angenähert Rechnung getragen werden konnte, so verdoppelt sich der Fehler etwa; man erhält also dann für Neon

$$j_{p\,\mathrm{exp}} = +0{\cdot}39_6 \pm 0{\cdot}04_0,$$

während sich unter Benutzung der SACKUR-TETRODEschen Beziehung

$$j_{p\,\mathrm{theor}} = -1{\cdot}587 + 1{\cdot}5 \log M = +0{\cdot}370$$

ergibt. Der theoretische Wert für j_p stimmt damit beim Neon innerhalb der Fehlergrenzen mit dem gefundenen überein.

5. Die Annahme von verschiedenen Quantengewichten ist also bei diesem Gas ebenso wie bei Argon und Wasserstoff unnötig. Zum mindesten sind die statistischen Gewichte im Gaszustand und Kondensat gleich gross, so dass sie sich in Gleichung (1) herausheben. Da dem festen Zustand höchstwahrscheinlich das Quantengewicht 1 zukommt, so folgt hier auch für das Gas dieser Wert.

Es bleibt jedoch zu beachten, dass Neon ein Mischelement der Isotopen Ne_{20}, Ne_{21} und Ne_{22}[2]) bildet. Von diesen ist die Komponente Ne_{21} nur so schwach vertreten, dass sie ausser Betracht bleiben kann. Wie aus dem mittleren Atomgewicht von 20·18 folgt, besteht gewöhnliches Neon demnach aus etwa 91% Ne_{20} und 9% Ne_{22}. Es ist nun denkbar, dass beim Ne_{22} ein vom Kern herrührendes Quantengewicht — etwa der Wert 3 — auftritt, das eine Abweichung vom theoretischen Wert der Dampfdruckkonstanten hervorrufen könnte, die zwar reell ist, aber noch innerhalb der oben angegebenen Fehler-

[1]) Eine Temperaturdifferenz von nur 0·01° bewirkt am Tripelpunkt eine Druckänderung von 1·5 mm *Hg*. [2]) Siehe z. B. HOGNESS und KVALNES, Nature **122**, 441. 1928.

grenzen zu liegen kommt[1]). Diese Möglichkeit wäre aber einer experimentellen Prüfung zugänglich, da dann für die Neonisotopen ein merklich verschiedener Dampfdruck resultieren würde. Reines Neon müsste in diesem Falle sich wie eine binäre Gasmischung verhalten, deren Dampfdruck ausser von der Temperatur noch von der Menge des Kondensats abhängt. Gegen diese Überlegung spricht jedoch eine Bemerkung von CROMMELIN und GIBSON, wonach die Dampfdrucke innerhalb der Fehlergrenzen von der relativen Menge der beiden Phasen unabhängig waren. Daraus geht wohl wahrscheinlich hervor, dass auch für die reinen Isotopen eine Abweichung vom theoretischen Wert nicht besteht.

Zusammenfassung.

1. Die spezifischen Wärmen von kondensiertem festen und flüssigen Neon werden von 11° abs. an aufwärts gemessen. Unter Berücksichtigung der Differenz $C_p - C_v$ lässt sich die spezifische Wärme von festem Neon unterhalb von 16° abs. durch eine DEBYE-Funktion mit $\Theta = 63$ wiedergeben.

2. Die Verdampfungswärme des Neons beim absoluten Nullpunkt L_0 wird zu 447·6 cal gefunden. Die Dampfdruckkonstante berechnet sich in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von $+0{\cdot}370$ zu $0{\cdot}39_6 \pm 0{\cdot}04$.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN bin ich für sein förderndes Interesse und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung zu vielem Dank verpflichtet.

[1]) Hierauf machte Herr Prof. HEISENBERG anlässlich der Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Januar dieses Jahres in einer Diskussionsbemerkung aufmerksam.

Breslau, Physikal.-chem. Institut d. Technischen Hochschule.

Quantitative Verhältnisse und Beziehungen bei der natürlichen optischen Aktivität.

Von

Werner Kuhn.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 29.)

Es werden Feststellungen gemacht, betreffend den Absolutwert des Drehungsvermögens und betreffend den Anteil der verschiedenen Spektralgebiete am Zustandekommen der optischen Aktivität. In vielen Fällen spielen sehr schwache Absorptionsbanden eine hervorragende Rolle. In einer anschliessenden theoretischen Betrachtung wird versucht, dies dem Verständnis näher zu bringen auf Grund von quantitativen Beziehungen zwischen den Parametern der optischen Aktivität und durch explizite Angabe und Diskussion der Abhängigkeit dieser Parameter von der Wechselwirkung der Molekülbestandteile. Es wird dabei auch eine quantitative Beziehung zwischen dem Zirkulardichroismus und dem Drehungsvermögen inner- und ausserhalb der Absorptionsbanden begründet.

Die nachfolgenden Betrachtungen über quantitative Beziehungen bei den optisch aktiven Erscheinungen in Flüssigkeiten und Gasen sind entstanden auf Grund von einigen grössenordnungsmässigen Feststellungen, die im folgenden zunächst ebenfalls dargestellt werden sollen. Sie schliessen sich teilweise an wohl bekannte Tatsachen an, verwerten aber andererseits auch bereits einige allgemeine Ergebnisse, die bei Untersuchungen über den Drehungsverlauf im Ultravioletten bei einfachen Verbindungen in Gemeinschaft mit Prof. K. Freudenberg und Dr. E. Braun erhalten worden sind. Einiges Methodische über diese Untersuchungen ist bereits in einer vorhergehenden Mitteilung beschrieben worden[1]).

Die Grösse der zirkularen Doppelbrechung.

Die optische Aktivität ist bekanntlich eine Brechungserscheinung, indem die Drehung pro Längeneinheit gegeben ist durch:

$$\varphi = \frac{\pi}{\lambda_{\text{vac}}}(n_l - n_r), \tag{1}$$

wo n_l und n_r den Brechungsindex je für links und für rechts zirkulares Licht bedeutet. Der Grad von Doppelbrechung, der bei stark drehen-

[1]) Im Erscheinen (Berl. Ber. 1929.).

den Substanzen vorliegt, geht etwa aus dem folgenden Beispiel hervor: Für eine Substanz vom spezifischen Gewicht 1 und einer spezifischen Drehung (Drehung pro 1 dm) von 100° für $\lambda = 5000$ Å hat man:

$$n_l - n_r = \frac{2\pi}{360} 10 \cdot \frac{5 \cdot 10^{-5}}{\pi} = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-6}.$$

Der Brechungsindex für links zirkulares Licht wäre also beispielsweise 1·410547 und für rechts zirkulares Licht gleich 1·410544. Wir kommen so zu der

Feststellung 1: Auch bei sehr stark drehenden Stoffen unterscheidet sich der Brechungsindex für links zirkulares Licht von dem für rechts zirkulares Licht grössenordnungsweise nur um Millionstel.

Der Beitrag verschiedener Absorptionsgebiete zur gewöhnlichen Brechung und zur optischen Aktivität.

Nun weiss man andererseits, dass der gewöhnliche Brechungsindex n eines Stoffes mit der Existenz, Stärke und Lage der Absorptionsbanden des Stoffes zusammenhängt. Für Gase gilt die Beziehung:

$$n^2 - 1 = \frac{N e^2}{\pi m} \sum \frac{f_i}{\nu_i^2 - \nu^2}, \tag{2}$$

wo N die Anzahl von Molekülen pro Volumeinheit, e und m die Ladung und Masse eines Elektrons, ν_i die Frequenz der Absorptionsstellen bedeutet und die f_i Konstanten, die für die Stärke der Absorptionsbanden charakteristisch sind. Diese Konstanten stehen nämlich zur Stärke der Absorption der entsprechenden Banden in quantitativer Beziehung vermöge

$$\int \varepsilon_\nu \, d\nu = N f_i \frac{\pi e^2}{m c}. \tag{3}$$

Sie müssen für die stärksten Banden Werte von der Grössenordnung 1 besitzen.

Der Wert 1 wird indessen nur für die allerstärksten Banden erreicht. Für die fast metallische Absorptionsbande des p-Nitrosodimethylanilins ist z. B. $f \simeq 0{\cdot}2$. Bei den meisten im näheren Ultraviolett gelegenen Stoffen sind die f-Werte viel kleiner, etwa 10^{-3} bis 10^{-5}. Bei diesen Stoffen wird die starke Absorption mit $f \simeq 1$ erst unterhalb 2000 Å einsetzen. Von den schwachen, im nahen Ultraviolett gelegenen Banden kann man also gemäss (2) sagen, dass sie nur $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{100000}$ zur beobachteten Abweichung des Brechungs-

index von der Einheit (im sichtbaren Gebiet) beitragen. Praktisch ist die Grösse des Brechungsindex im Sichtbaren durch die starken im SCHUMANN-Gebiet gelegenen Banden bestimmt.

Wenn in solcher Weise der Beitrag der Banden zu der gewöhnlichen Brechung bestimmt ist, wird man auch speziell nach dem Beitrag der Banden zu n_r, zu n_l und darum auch zu $(n_r - n_l)$, also zum Drehungsvermögen fragen können. Da, wie schon COTTON festgestellt hat, das Drehungsvermögen im Bereich der Absorptionsbanden eine charakteristische Anomalie (analog der Anomalie der gewöhnlichen Brechung) aufweist, so lässt sich durch Messung der Drehung im Gebiet der betreffenden Absorptionsbanden der Beitrag der Banden zu $n_r - n_l$ leicht getrennt feststellen. Wie bereits angedeutet, sind solche Messungen neuerdings an einfachen Stoffen durchgeführt worden. Man kann also für diese Stoffe den Beitrag einer Bande sowohl zu $(n_l - n_r)$, wie auch den Beitrag zum gewöhnlichen Brechungsindex angeben. Es führen die Ergebnisse zu der

Feststellung 2: Bei den meisten im näheren Ultraviolett gelegenen Banden aktiver Stoffe beträgt der Beitrag zu $(n_l - n_r)$ nach Prozenten oder wenigstens nach Promillen des Beitrags zum gewöhnlichen Brechungsindex.

Folgerungen.

Aus den Feststellungen 1 und 2 ergibt sich sofort:

Wenn der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkulares Licht für die starken im Ultraviolett gelegenen Absorptionsbanden von derselben Grössenordnung wäre und überwiegend dasselbe Vorzeichen besitzen würde, wie der Unterschied, der bei den schwachen erreichbaren Banden gefunden wird, so müsste das Drehungsvermögen etwa 1000- bis 100000mal stärker sein, als das bei natürlichen optisch aktiven Verbindungen beobachtete Drehungsvermögen.

Ein Vergleich der Drehungskurven verschieden stark absorbierender Stoffe zeigt zwar, dass der relative Unterschied bei den stärkeren Banden weniger ausgeprägt ist als bei den schwachen Banden, aber es scheint nicht wahrscheinlich, dass hierdurch allein der Faktor 1000 bis 100000, der zur Diskussion steht, erklärt würde.

Die obige Gegenüberstellung führt deshalb zur Vermutung, dass der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkulares Licht bei den starken, im äussersten

Ultraviolett liegenden Banden ($f \simeq 1$) öfters das Vorzeichen wechseln muss in solcher Weise, dass der Drehungseffekt in grösserer Entfernung von diesen Banden sich in erster Näherung weghebt.

Als weiteres Argument, das für diese Vermutung spricht, könnte hinzugenommen werden die Feststellung 3: Beim Übergang zum kurzwelligen Gebiet nimmt im allgemeinen die Drehung bis zum Durchgang durch die erste (schwache) Absorptionsbande zu. Dies bedeutet ja, dass das Drehungsvermögen im Sichtbaren wesentlich durch das von den nächstgelegenen, wenn auch sehr schwachen Absorptionsbanden diktierte Vorzeichen bedingt wird, und dass somit der Drehungsbeitrag der 1000 bis 100000mal stärkeren Banden im äussersten Ultraviolett sich für das Sichtbare praktisch annulliert.

Die nachfolgende Betrachtung wird in der Tat zeigen, dass sowohl die oben ausgesprochene Vermutung vom wechselnden Vorzeichen der Drehungsbeiträge, als auch das Nachlassen der Anisotropie beim Übergang von den schwachen zu den starken Banden theoretisch begründet werden kann. Gleichzeitig wird eine quantitative Beziehung hergeleitet für den Zusammenhang zwischen optischer Drehung (zirkulare Doppelbrechung) und dem sogenannten COTTON-Effekt, d. h. dem verschiedenen Absorptionsvermögen optisch aktiver Stoffe für entgegengesetzt zirkulares Licht (zirkularer Dichroismus).

Die Verhältnisse werden zunächst an einem sehr vereinfachten Falle besprochen werden, einem System von zwei elastisch gebundenen Partikeln, von denen jedes nur nach einer einzigen Richtung schwingen kann. Im Anschluss daran wird die Verallgemeinerung auf den Fall von beliebig vielen, miteinander gekoppelten Partikeln vorgenommen.

Eine theoretische Begründung für das Vorhandensein des optischen Drehungsvermögens ist zuerst von BORN[1]) und von OSEEN[2]) gegeben und später auch von anderen Autoren[3]) weiter bearbeitet worden. Auch das Nachfolgende schliesst sich in den Grundannahmen und einem Teil der übrigen Betrachtung an die BORNsche Behandlungsweise an.

---

[1]) M. BORN, Physikal. Ztschr. **16**, 251. 1915. Ann. Phys. **55**, 177. 1918. [2]) C. W. OSEEN, Ann. Phys. **48**, 1. 1915. [3]) A. LANDÉ, Ann. Phys. **56**, 225. 1918. R. GANS, Z. Physik **17**, 353. 1923. **27**, 164. 1924. Ann. Phys. **79**, 548. 1926. L. ROSENFELD, Z. Physik **52**, 161. 1928.

Das vereinfachte Problem.

Das vereinfachte Modell, an dem wohl das an der natürlichen Aktivität Wesentliche klar gemacht werden kann, sei wie folgt beschaffen: Ein Teilchen von der Ladung e_1 und der Masse m_1 sei im Nullpunkt des Koordinatensystems x, y, z angebracht. Es soll elastisch an seine Ruhelage gebunden sein und soll die Fähigkeit haben, sich einzig in der Richtung der x-Achse, nicht aber nach y und z zu bewegen. Eine zweite Partikel von der Ladung e_2 und der Masse m_2 sei am Punkt $z = d$ angebracht. Sie soll ebenfalls elastisch an ihre Ruhelage gebunden sein und sich nach der y-Richtung, nicht aber nach z und x bewegen können.

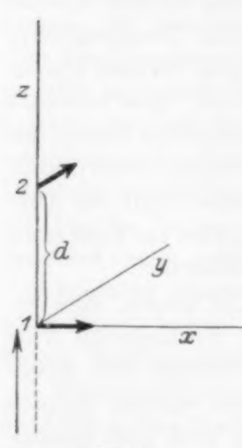


Fig. 1.

Die koppelungsfreie Schwingung.

Solange keine Koppelung zwischen den Teilchen angenommen wird, setzt sich die potentielle Energie des Systems additiv zusammen aus der von zwei linearen Resonatoren:

$$U = \frac{k_{11}}{2} x_1^2 + \frac{k_{22}}{2} y_2^2, \tag{4}$$

wo k_{11} und k_{22} die für die elastische Bindung des ersten und zweiten Teilchens charakteristische Konstante bedeutet. Die kinetische Energie ist

$$L = \frac{m_1}{2} \dot{x}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{y}_2^2. \tag{5}$$

Die Bewegungsgleichungen, für den Fall, dass keine äusseren Kräfte auf das System wirken, sind:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_1}\right) + \frac{\partial U}{\partial x_1} = 0 \quad &\text{oder} \quad m_1 \ddot{x}_1 + k_{11} x_1 = 0, \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}_2}\right) + \frac{\partial U}{\partial y_2} = 0 \quad &\text{oder} \quad m_2 \ddot{y}_2 + k_{22} y_2 = 0. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Den Gleichungen (6) wird bekanntlich genügt durch den Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} x_1 = x_1^0 \cos(\omega_1^0 t + \varphi_1) \quad &\text{mit} \quad \omega_1^{0\,2} = \frac{k_{11}}{m_1} = 4\pi^2 \nu_1^{0\,2}, \\ y_2 = y_2^0 \cos(\omega_2^0 t + \varphi_2) \quad &\text{mit} \quad \omega_2^{0\,2} = \frac{k_{22}}{m_2} = 4\pi^2 \nu_2^{0\,2}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Die Lösung besteht hier aus zwei voneinander unabhängigen Schwingungen, von denen die eine eine Bewegung der ersten, die andere eine Bewegung der zweiten Partikel für sich allein darstellt. Dieser Fall würde noch nicht zu optischer Aktivität Anlass geben.

Mitberücksichtigung der Koppelung bei der freien Schwingung.

Es soll nun eine Koppelung zwischen den beiden Teilchen eingeführt werden. Dies wird sich im Ausdruck für die potentielle Energie des Systems äussern, indem ein Zusatzglied $k_{12}xy$ hinzutritt. Die potentielle Energie des Systems wird also:

$$U = \frac{k_{11}}{2} x_1^2 + k_{12} x_1 y_2 + \frac{k_{22}}{2} y_2^2. \tag{8}$$

Die Kraft $-\frac{\partial U}{\partial x}$, welche z. B. auf das erste Teilchen wirkt, ist jetzt gleich $-k_{11}x - k_{12}y$, also von der Verschiebung beider Teilchen abhängig. Die Bewegungsgleichungen für den Fall, dass keine äusseren Kräfte auf das System wirken, werden also bei Mitberücksichtigung der Koppelung nicht mehr die einfache Form (6) besitzen. Sie können aber durch lineare Transformation der Koordinaten auf jene Form zurückgeführt werden.

Wir machen zunächst die Substitution:

$$x_1' = x\sqrt{m_1} \qquad y_2' = y_2\sqrt{m_2}. \tag{9,1}$$

$$k_{11}' = \frac{k_{11}}{m_1}; \qquad k_{12}' = \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}; \qquad k_{22}' = \frac{k_{22}}{m_2}. \tag{9,2}$$

Die Ausdrücke für die kinetische Energie (5) und für die potentielle Energie (8) werden damit übergeführt in

$$L = \frac{1}{2}(\dot{x}_1')^2 + \frac{1}{2}(\dot{y}_2')^2. \tag{5'}$$

$$U = \frac{k_{11}'}{2} x_1'^2 + k_{12}' x_1' y_2' + \frac{k_{22}'}{2} y_2'^2. \tag{8'}$$

Auf die Koordinaten x', y' wird nunmehr eine orthogonale Transformation angewendet:

$$\left.\begin{aligned} x_1' &= a_{11}\xi_1 + a_{12}\xi_2 = \xi_1\cos\alpha + \xi_2\sin\alpha \\ y_2' &= a_{21}\xi_1 + a_{22}\xi_2 = -\xi_1\sin\alpha + \xi_2\cos\alpha \end{aligned}\right\} \tag{9,3}$$

oder

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= a_{11}x_1' + a_{21}y_2' \\ \xi_2 &= a_{12}x_1' + a_{22}y_2' \end{aligned}\right\} \tag{9,4}$$

wo also

$$\begin{aligned} a_{11}^2 + a_{12}^2 &= 1 \\ a_{21}^2 + a_{22}^2 &= 1 \end{aligned} \qquad a_{11}a_{12} + a_{21}a_{22} = 0. \tag{9,5}$$

Man setzt dabei:

$$\left.\begin{aligned}\cos^2\alpha &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{4k_{12}'^2}{(k_{22}' - k_{11}')^2 + 4k_{12}'^2}}\\ \sin^2\alpha &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\sqrt{1 - \frac{4k_{12}'^2}{(k_{22}' - k_{11}')^2 + 4k_{12}'^2}}\end{aligned}\right\} \tag{9, 6}$$

Falls die Koppelung als schwach angenommen wird, also der Koppelungsparameter als sehr kleine Grösse betrachtet wird, kann (9, 6) vermöge (9, 2) und (7) vereinfacht werden zu:

$$\left.\begin{aligned}\cos\alpha &= 1 - \frac{1}{2}\left[\frac{k_{12}'}{k_{11}' - k_{22}'}\right]^2 = 1 - \frac{1}{2}\left[\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\frac{1}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}}\right]^2\\ \sin\alpha &= \frac{k_{12}'}{k_{11}' - k_{22}'} = \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\frac{1}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}}.\end{aligned}\right\} \tag{9, 7}$$

Durch die Substitutionen (9) werden (5′) und (8′) zu

$$L = \frac{1}{2}\dot{\xi}_1^2 + \frac{1}{2}\dot{\xi}_2^2. \tag{10}$$

$$U = \frac{1}{2}\varkappa_{11}\xi_1^2 + \frac{1}{2}\varkappa_{22}\xi_2^2. \tag{11}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}\varkappa_{11} &= \frac{1}{2}(k_{11}' + k_{22}') - \frac{1}{2}\sqrt{(k_{11}' - k_{22}')^2 + 4k_{12}'^2}\\ \varkappa_{22} &= \frac{1}{2}(k_{11}' + k_{22}') + \frac{1}{2}\sqrt{(k_{11}' - k_{22}')^2 + 4k_{12}'^2}.\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

was im Falle sehr schwacher Koppelung übergehen würde in:

$$\left.\begin{aligned}\varkappa_{11} &= k_{11}' - \frac{k_{12}'^2}{k_{11}' - k_{22}'} = \omega_1^{0\,2} - \frac{k_{12}^2}{m_1 m_2}\frac{1}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}}\\ \varkappa_{22} &= k_{22}' + \frac{k_{12}'^2}{k_{11}' - k_{22}'} = \omega_2^{0\,2} + \frac{k_{12}^2}{m_1 m_2}\frac{1}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}}.\end{aligned}\right\} \tag{12′}$$

Der Faktor $\frac{1}{\omega_1^{0\,2} - \omega_2^{0\,2}}$ in den Zusatzgliedern von (9, 7) und (12′) zeigt, dass die Störung um so grösser wird, je näher die Frequenzen der beiden Partikel vor Eintreten der Koppelung beieinander liegen.

Falls noch keine äusseren Kräfte auf das System einwirken, werden die Bewegungsgleichungen analog (6) zu

$$\left.\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_1}\right) + \frac{\partial U}{\partial \xi_1} &= 0 \quad \text{oder} \quad \ddot{\xi}_1 + \varkappa_{11}\xi_1 = 0\\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_2}\right) + \frac{\partial U}{\partial \xi_2} &= 0 \quad \text{oder} \quad \ddot{\xi}_2 + \varkappa_{22}\xi_2 = 0.\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Ihre Lösungen sind analog (7), nämlich

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= \xi_1^0 \cos(\omega_1 t + \psi_1) \quad \text{mit} \quad \omega_1^2 = \varkappa_{11} = 4\pi^2\nu_1^2 \\ \xi_2 &= \xi_2^0 \cos(\omega_2 t + \psi_2) \quad \text{mit} \quad \omega_2^2 = \varkappa_{22} = 4\pi^2\nu_2^2. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Es sind also wieder zwei voneinander unabhängige Lösungen, diesmal ξ_1 und ξ_2 möglich, von denen jede unabhängig von der anderen eine beliebige Amplitude (ξ_1^0 bzw. ξ_2^0) und eine beliebige Phase (ψ_1 bzw. ψ_2) haben kann. Die eine besitzt die (Kreis-)frequenz ω_1, die andere die Frequenz ω_2, Frequenzen, die im Grenzfalle verschwindender Koppelung nach (12′) in ω_1^0 und ω_2^0 übergehen.

Die Bedeutung der Eigenschwingungen ξ_1 und ξ_2 wird klar aus den Transformationen (9), wonach die Verschiebung des ersten Teilchens wird:

$$x_1 = \frac{\cos\alpha}{\sqrt{m_1}}\xi_1 + \frac{\sin\alpha}{\sqrt{m_1}}\xi_2 \tag{9, 8}$$

und die Verschiebung des zweiten Teilchens:

$$y_2 = -\frac{\sin\alpha}{\sqrt{m_2}}\xi_1 + \frac{\cos\alpha}{\sqrt{m_2}}\xi_2. \tag{9, 9}$$

Falls also z. B. ausschliesslich die ξ_1-Schwingung angeregt ist (und $\xi_2^0 = 0$ gesetzt wird), so kommt:

$$x_1 = \frac{\cos\alpha}{\sqrt{m_1}}\xi_1^0 \cos(\omega_1 t + \psi_1)$$

$$y_2 = -\frac{\sin\alpha}{\sqrt{m_1}}\xi_1^0 \cos(\omega_1 t + \psi_1).$$

Hier schwingen also die beiden Teilchen mit derselben Frequenz und mit derselben Phase, und zwar [falls $\omega_1^0 > \omega_2^0$ und somit nach (9, 7) $\sin\alpha > 0$] in solcher Weise, dass dann, wenn das Teilchen 1 auf der positiven Seite vom Nullpunkt liegt, das Teilchen 2 sich bei negativen y_2-Werten befindet und umgekehrt.

Bei der Eigenschwingung ξ_2, wenn also $\xi_1^0 = 0$, $\xi_2^0 \neq 0$ ist, wird analog:

$$x_1 = \frac{\sin\alpha}{\sqrt{m_1}}\xi_2^0 \cos(\omega_2 t + \psi_2)$$

$$y_2 = \frac{\cos\alpha}{\sqrt{m_2}}\xi_2^0 \cos(\omega_2 t + \psi_2).$$

Hier schwingen die Teilchen synchron mit der neuen Frequenz ω_2, aber diesmal so, dass beide Teilchen auf der positiven oder beide

gleichzeitig auf der negativen Seite von ihrem Nullpunkt liegen. Es wird sich zeigen, dass in diesem Unterschied zwischen den beiden Eigenschwingungen die theoretische Begründung für die eingangs ausgesprochene Vermutung enthalten ist, dass die beiden Absorptionsstellen ω_1 und ω_2 in entfernt liegenden Spektralbereichen entgegengesetzte Drehungsbeiträge liefern.

Qualitative Klarlegung der optisch aktiven Wirksamkeit des Modells.

Zunächst soll ganz qualitativ gezeigt werden, dass z. B. die Eigenschwingung ξ_2 sich gegen rechts und links zirkulares Licht verschieden verhalten muss. Wir lassen einen rechts zirkularen Lichtstrahl von der (Kreis-)frequenz ω aus der negativen z-Richtung gegen den Nullpunkt laufen. Die elektrische Feldstärke (d. h. ihre Komponenten nach der x- und y-Richtung) im Nullpunkt sei also etwa gegeben durch

$$\mathfrak{E}_x^r = \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$$
$$\mathfrak{E}_y^r = - \mathfrak{E}_0 \sin \omega t.$$

Die am Teilchen 1 pro Sekunde geleistete Arbeit ist also $e_1 \dot{x}_1 \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$ Das Teilchen 2 ist um den Abstand d vom Nullpunkt entfernt (Fig. 1). Die Kraft, die auf dieses Teilchen wirkt, ist also nicht $- e_2 \mathfrak{E}_0 \sin \omega t$; wenn d z. B. gleich $\frac{\lambda}{4}$ wäre, so würde die Kraft in der Phase um eine Viertelwellenlänge verschoben sein, also gleich $+ e_2 \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$ sein. Die pro Zeiteinheit an diesem Teilchen geleistete Arbeit wäre also $e_2 \dot{y}_2 \mathfrak{E}_0 \cos \omega t$. Da jetzt bei der Eigenschwingung ξ_2 die beiden Geschwindigkeiten $\dot{x}_1$ und $\dot{y}_2$ stets dasselbe Vorzeichen haben, so erkennt man, dass die einfallende rechts zirkulare Welle am einen wie am anderen Teilchen beschleunigend wirken und damit der Eigenschwingung viel Energie zuführen kann. Bei einer links zirkularen Welle dagegen würde das Vorzeichen von $\mathfrak{E}_y$ umgekehrt sein; die Gesamtkraft würde also am einen Teilchen positive, dann aber sicher am anderen Teilchen negative Arbeit leisten (eine bestimmte Phase vorausgesetzt).

Dieser Unterschied in der Stärke der an einer Eigenschwingung angreifenden Gesamtkraft wird sich für den Fall $\omega \neq \omega_2$ in einem verschiedenen Brechungsvermögen für rechts und links zirkulares Licht, also im optischen Drehungsvermögen äussern. Im Resonanzfalle ($\omega = \omega_2$) bedingt derselbe Umstand das verschiedene Absorptionsvermögen für zirkulares Licht.

Schon auf Grund dieser qualitativen Überlegung erkennt man auch schon, dass die Eigenschwingung ξ_2 das rechts zirkulare Licht begünstigen wird, falls die Eigenschwingung ξ_1 das links zirkulare Licht begünstigt.

Die erzwungene Schwingung und die quantitative Ermittlung des Drehungsvermögens.

Bei wirklichen Molekülen und sichtbarem oder ultraviolettem Licht werden die Abmessungen der Moleküle, also der Abstand d, nicht eine Viertelwellenlänge sein, sondern viel kleiner. In diesem Falle wird für einfallendes rechts zirkulares Licht an der Stelle der ersten Partikel

$$\mathfrak{E}^r_x = \mathfrak{E}_0 \cos\omega t$$

und an der Stelle der zweiten Partikel

$$\mathfrak{E}^r_y = -\mathfrak{E}_0 \sin(\omega t - \delta)$$

wo

$$\delta = d\,\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi d}{\lambda}. \tag{15}$$

Um das Verhalten der Eigenschwingungen ξ_1 und ξ_2 dieser Welle gegenüber zu finden, haben wir die Bewegungsgleichungen (13) zu vervollständigen und haben z. B. für die Schwingung ξ_1 und rechts zirkulares Licht:

$$\ddot{\xi}_1 + \varkappa_{11}\,\xi_1 = \mathfrak{K}^r_{\xi_1}, \tag{16}$$

wo

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{K}^r_{\xi_1} &= \mathfrak{E}_0\left[e_1\frac{a_{11}}{\sqrt{m_1}}\cos\omega t - e_2\frac{a_{21}}{\sqrt{m_2}}\sin(\omega t-\delta)\right]\\ &= \mathfrak{E}_0\sqrt{\frac{e_1^2}{m_1}a_{11}^2 + 2\delta\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}a_{11}a_{21} + \frac{e_2^2}{m_2}a_{21}^2}\,\cos(\omega t+\beta).\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Es sind hierbei die δ^2 enthaltenden Glieder gegen die δ proportionalen und die δ-freien Glieder vernachlässigt worden.

Wir haben also

$$\ddot{\xi}_1 + \varkappa_{11}\,\xi_1 = \mathfrak{E}_0\,a^r_{\xi_1}\cos(\omega t+\beta) \tag{16a}$$

mit

$$(a^r_{\xi_1})^2 = \frac{e_1^2}{m_1}\cos^2\alpha - 2\delta\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\sin^2\alpha. \tag{18}$$

Für links zirkulares Licht wäre analog

$$(a^l_{\xi_1})^2 = \frac{e_1^2}{m_1}\cos^2\alpha + 2\delta\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\sin^2\alpha. \tag{18a}$$

In derselben Weise wird für die Schwingung ξ_2:

$$(a^r_{\xi_2})^2 = \frac{e_1^2}{m_1}\sin^2\alpha + 2\,\delta\,\frac{e_1\,e_2}{\sqrt{m_1\,m_2}}\sin\alpha\cos\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\cos^2\alpha. \tag{18b}$$

$$(a^l_{\xi_2})^2 = \frac{e_1^2}{m_1}\sin^2\alpha - 2\,\delta\,\frac{e_1\,e_2}{\sqrt{m_1\,m_2}}\sin\alpha\cos\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\cos^2\alpha. \tag{18c}$$

Die der Bewegungsgleichung (16a) entsprechende Lösung ist bekanntlich:

$$\xi_1 = \mathfrak{E}_0\,a^r_{\xi_1}\,\frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2}\cos(\omega t + \beta).$$

Durch Vergleich von (18) und (18a) erkennt man, dass die Amplitude des Mitschwingens der ξ_1-Schwingung unseres Systems für links zirkulares Licht (wenn $\sin\alpha > 0$ ist) grösser als für rechts zirkulares Licht wird, und dass die Verhältnisse genau umgekehrt liegen bei der ξ_2-Schwingung.

Für die Grösse des Brechungsindex ist bekanntlich das für die Streuung des Lichts in Richtung der Primärwelle massgebende induzierte elektrische Moment massgebend. Man findet, dass die in Richtung des Primärstrahls ausgesandte Sekundärwelle der Schwingung ξ_2 rechts elliptisch ist und gleichsam von einem Resonator für elliptisches Licht herrührt, der in Richtung der grossen bzw. der kleinen Halbachse eine Amplitude des Streumoments besitzt:

$$|\mathfrak{m}_g| = \sqrt{\frac{e_1^2}{m_1}\sin^2\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\cos^2\alpha}\;\mathfrak{E}_0\,a^r_{\xi_2}\,\frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2}$$

$$|\mathfrak{m}_k| = \frac{\delta\,e_1\,e_2\sin\alpha\cos\alpha}{\sqrt{\frac{e_1^2}{m_1}\sin^2\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\cos^2\alpha}}\,\frac{1}{\sqrt{m_1\,m_2}}\cdot\mathfrak{E}_0\,a^r_{\xi_2}\,\frac{1}{\omega_2^2 - \omega^2}.$$

Um den Brechungsindex für rechts zirkulares Licht zu finden, denkt man sich N Systeme von der beschriebenen Eigenschaft pro Volumeinheit untergebracht. Solange die Abweichung des Brechungsindex von der Einheit klein ist, wird dann der Beitrag der ξ_2-Schwingung zu $n_r^2 - 1$ zu

$$\left.\begin{aligned}(n_r^2 - 1)_{\xi_2} = \frac{4\pi N}{2\,\mathfrak{E}_0}(\mathfrak{m}_g + \mathfrak{m}_k) = \frac{N}{2\pi}\Big[\frac{e_1^2}{m_1}\sin^2\alpha + 2\,\delta\,\frac{e_1\,e_2}{\sqrt{m_1\,m_2}}\sin\alpha\cos\alpha \\ + \frac{e_2^2}{m_2}\cos^2\alpha\Big]\frac{1}{\nu_2^2 - \nu^2}.\end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Ähnlich wird:

$$(n_r^2-1)_{\xi_1} = \frac{N}{2\pi}\left[\frac{e_1^2}{m_1}\cos^2\alpha - 2\delta\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\sin^2\alpha\right]\frac{1}{\nu_1^2-\nu^2}\cdot \quad (19\,a)$$

Der Gesamtbetrag für die Brechung von rechts zirkularem Licht ergibt sich als Summe von (19) und (19a). In ganz ähnlicher Weise findet man die Brechung für links zirkulares Licht und kann somit auch $n_l - n_r$, und gemäss (1) das optische Drehungsvermögen angeben.

Man hat, solange $n^2 - 1$ klein gegen 1 ist:

$$n_l - n_r = \frac{1}{2}[(n_l^2-1)-(n_r^2-1)] = \frac{N}{\pi}\delta\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha\left[\frac{1}{\nu_1^2-\nu^2}-\frac{1}{\nu_2^2-\nu^2}\right]\cdot \quad (20)$$

Hier bestätigt und präzisiert sich die eingangs aufgestellte Vermutung: Die Drehungsbeiträge, die von den beiden Absorptionsstellen an einer von den letzteren entfernten Stelle (etwa $\nu < \nu_1, \nu_2$) im Spektrum geliefert werden, tragen entgegengesetztes Vorzeichen. In dem Ausdruck, welcher den Beitrag jeder einzelnen Absorptionsfrequenz zum Drehungsvermögen bestimmt, sind die Zähler entgegengesetzt gleich und eine resultierende Drehung bleibt nur deshalb übrig, weil die Resonanzfaktoren $\frac{1}{\nu_1^2-\nu^2}$ bzw. $\frac{1}{\nu_2^2-\nu^2}$ eine Ungleichheit im absoluten Betrag der beigesteuerten Drehung herbeiführen. Je näher die Eigenfrequenzen ν_1 und ν_2 beisammen liegen und je weiter sie vom Spektralbereich, wo die Drehung gemessen werden soll (z. B. vom Sichtbaren) entfernt liegen, desto genauer annullieren sich die Drehungsbeiträge.

Wenn die Koppelung als klein vorausgesetzt wird, hat man speziell für die Drehung pro Zentimeter:

$$\varphi = \frac{N}{2\pi c^2}\frac{e_1 e_2}{m_1 m_2}k_{12}\,d\,\frac{\nu^2}{\nu_1^2-\nu_2^2}\left[\frac{1}{\nu_1^2-\nu^2}-\frac{1}{\nu_2^2-\nu^2}\right]. \quad (21)$$

Hier erkennt man direkt, wie für das Zustandekommen der optischen Aktivität sowohl eine Koppelung zwischen den Partikeln ($k_{12} \neq 0$), als ein endlicher Abstand ($d \neq 0$) notwendig ist.

Man erkennt auch aus dem obenstehenden, dass es notwendig war, die Bewegungsmöglichkeit und Koppelung der beiden Partikel nach zwei verschiedenen Richtungen erfolgen zu lassen; wenn beide Teilchen sich z. B. nach der x-Richtung bewegen würden, so wäre schon aus Symmetriegründen und auch gemäss der obigen Ableitung eine optische Aktivität nicht aufgetreten. Die Art von Koppelung,

die zu optischer Aktivität führt, ist also die, wo bei einer Verschiebung eines Teilchens aus seiner Ruhelage ein anderes eine Kraft in einer zur Verschiebungsrichtung des ersten Teilchens verschiedenen Richtung erfährt.

Im ferneren erkennt man leicht, dass die optische Aktivität unseres Modells mit der Aktivität des um 180° um die x-, y- oder z-Achse gedrehten Modells nach Grösse und Vorzeichen identisch ist.

Mitberücksichtigung der Dämpfung. Dichroismus und Drehung innerhalb der Absorptionsbanden.

Das Drehungsvermögen ist darauf zurückgeführt worden, dass die Arbeit, die eine zirkulare Lichtwelle am System leistet, z. B. bei der ξ_1-Schwingung, vom Drehsinn des Lichts abhängt. Es ist bereits bemerkt worden, dass dies sich im Absorptionsvermögen für zirkulares Licht ebenfalls äussern muss. Um das Absorptionsvermögen, also den Resonanzfall zu behandeln, ist es nötig, in den Bewegungsgleichungen (16) ein Reibungsglied hinzuzufügen; sonst würde die Amplitude im Resonanzfalle unendlich. Es sei also (der Bequemlichkeit halber in komplexer Schreibweise):

$$\ddot{\xi}_1 + \varkappa_{11}\xi_1 + \sigma_1\dot{\xi}_1 = \mathfrak{E}_0 a^r_{\xi_1} e^{i\omega t}. \qquad (21)$$

Die Auflösung lautet

$$\xi_1 = \mathfrak{E}_0 a^r_{\xi_1} \frac{1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\sigma_1} e^{i(\omega t + \beta)}, \qquad (22)$$

wo $\operatorname{tg}\beta = -\frac{\omega\sigma_1}{\omega_1^2 - \omega^2}$. Der Brechungsindex wird jetzt komplex. Solange seine Abweichung von der Einheit klein bleibt, kommt analog zu (19):

$$(n_r^2 - 1)_{\xi_1} = \frac{N}{2\pi}(a^r_{\xi_1})^2 \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\nu_1'},$$

wo $\nu_1' = 2\pi\sigma_1$ gesetzt ist. Der Realteil des Beitrags zum Brechungsindex wird danach:

$$(n_r^2 - 1)_{\xi_1} = \frac{N}{2\pi}(a^r_{\xi_1})^2 \frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu_1'^2}.$$

Die Drehung wird analog zu (20):

$$(n_l - n_r) = \frac{N}{\pi}\delta\frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}}\sin\alpha\cos\alpha\left[\frac{\nu_1^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu_1'^2} - \frac{\nu_2^2 - \nu^2}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu_2'^2}\right]. \qquad (23)$$

Diese Beziehung geht in grösserem Abstand vom Absorptionsgebiet ($\nu_1 - \nu \gg \nu'$) natürlicherweise in (20) über.

Der Beitrag der ξ_1-Schwingung zum Absorptionskoeffizienten ε_r (definiert durch $\frac{J}{J_0} = e^{-\varepsilon l}$, l = Schichtdicke in Zentimeter) wird $4\pi \frac{\nu}{c}$ mal dem Imaginärteil des Brechungsindex, also:

$$(\varepsilon_r)_{\xi_1} = \frac{N}{c}\left[\frac{e_1^2 \cos^2\alpha}{m_1} - 2\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha + \frac{e_2^2 \sin^2\alpha}{m_2}\right]\frac{\nu^2 \nu_1'}{(\nu_1^2 - \nu^2)^2 + \nu^2 \nu_1'^2}. \quad (24)$$

Wenn ν' klein ist, kann für den Bereich, wo die Absorption merklich ist, $\nu_1^2 - \nu^2 = 2\nu(\nu_1 - \nu)$ gesetzt werden. Es wird dann

$$(\varepsilon_r)_{\xi_1} = \frac{N}{c}(a^r_{\xi_1})^2 \frac{\nu_1'}{4(\nu_1 - \nu)^2 + \nu_1'^2}.$$

Aus dieser Formel ist die Bedeutung von ν' als Halbwertsbreite der Linie zu entnehmen.

Für den Unterschied im Absorptionskoeffizienten für rechts und links zirkulares Licht erhält man für das Absorptionsgebiet der ξ_1-Schwingung:

$$(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1} = \frac{4N}{c}\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha \frac{\nu_1'}{4(\nu_1 - \nu)^2 + \nu_1'^2} \quad (25)$$

und somit das Integral:

$$\int\limits_{\xi_1} (\varepsilon_l - \varepsilon_r)\,d\nu = \frac{2\pi N}{c}\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha = \frac{4\pi^2 N}{\lambda_{\xi_1}} d \cdot \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha. \quad (26)$$

Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich für den Dichroismus der ξ_2-Schwingung:

$$\int\limits_{\xi_2} (\varepsilon_l - \varepsilon_r)\,d\nu = -\frac{4\pi^2 N}{\lambda_{\xi_2}} d \cdot \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \sin\alpha\cos\alpha \quad (26a)$$

und man erkennt

$$\int\limits_{\xi_1 + \xi_2} (\varepsilon_l - \varepsilon_r)\,\lambda\,d\nu = 0 \quad (27)$$

wenn das Integral, wie angedeutet, über die sämtlichen Absorptionsgebiete der Molekel erstreckt wird. Es ist damit die theoretische Aussage begründet: Der Unterschied der Absorptionskoeffizienten muss für die verschiedenen Absorptionsstellen eines Stoffes verschiedenes Vorzeichen haben in solcher Weise, dass das Integral $\int(\varepsilon_l - \varepsilon_r)\,\lambda\,d\nu = 0$ wird. Diese Aussage ist das quantitative Analogon zu dem, was nach (20) mit Bezug auf das Drehungsvermögen konstatiert wurde: Das Drehungs-

vermögen in grösserem Abstand von den Absorptionsstellen ist gegeben durch $n_l - n_r = \nu \sum_i \frac{a_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wo die ν_i die Frequenz der Absorptionsbanden bedeuten und wo die a_i bei den verschiedenen Absorptionsstellen verschiedenes Vorzeichen erhalten, in solcher Weise, dass $\sum_i a_i = 0$ ist. Wie im nachfolgenden noch gezeigt wird, können diese Aussagen, sowohl die Absorption wie das Drehungsvermögen betreffend, nicht nur für das bisher behandelte spezielle Beispiel, sondern auch für eine aus beliebig vielen Bestandteilen bestehende Molekel begründet werden.

Vor der Skizzierung des allgemeinen Falles soll noch eine Folgerung angegeben werden, die zeigt, in welcher Weise der Beitrag einer Bande zum Drehungsvermögen mit dem Zirkulardichroismus quantitativ zusammenhängt. Man hat als Beitrag der Absorptionsstelle ξ_1 aus (26), (19) und (19a):

$$(n_l - n_r)_{\xi_1} = \frac{c}{2\pi^2} \frac{1}{\nu_1^2 - \nu^2} \frac{\nu}{\nu_1} \int_{\xi_1} (\varepsilon_l - \varepsilon_r) d\nu . \qquad (28)$$

Er unterscheidet sich vom Beitrag einer Absorptionsbande zur gewöhnlichen Lichtbrechung durch den Faktor $\frac{\nu}{\nu_1}$. Es wird durch (28) eine Regel von NATANSON[1]) bestätigt, wonach auf der langwelligen Seite einer Bande, die links zirkulares Licht stärker als rechts zirkulares absorbiert, Rechtsdrehung vorhanden ist.

Aus (25) und (24) erkennt man weiter, dass der relative Unterschied der Absorptionskoeffizienten $\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon_r}$ im Innern einer bestimmten Absorptionsbande proportional $\frac{1}{\lambda}$ sein muss [vgl. Formel (41)]; er müsste also für eine schmale Bande nahezu konstant sein. Falls darum in einem gegebenen Falle diese Konstanz innerhalb einer Bande nicht gefunden wird, so wird man mit Sicherheit schliessen können, dass an dem betreffenden Absorptionsgebiet verschiedene Eigenschwingungen und darum verschiedene Substituenten in wechselndem Masse teilnehmen.

---

[1]) L. NATANSON, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1908**, 764. **1909**, 25.

Verallgemeinerung auf den Fall beliebig komplizierter Moleküle.

Die Überlegungen, die am Beispiel von zwei senkrecht zueinander schwingenden Resonatoren angestellt worden sind, sind jetzt noch zu verallgemeinern auf den Fall von s in beliebiger Weise an Ruhelagen gebundenen, in beliebiger Weise miteinander gekoppelten Partikeln. Die Überlegungen bringen gegenüber den vorigen Betrachtungen nichts wesentlich Neues und führen zum selben Endergebnis. Die Ableitung soll daher nur kurz skizziert werden.

Es seien s Teilchen von der Ladung $e_1, e_2, \dots e_s$ und der Masse $m_1, m_2, \dots m_s$. Die Ruhelagen seien $x_1, y_1, z_1 \dots x_s, y_s, z_s$. Die Verschiebungen aus den Ruhelagen seien $u_1, v_1, w_1 \dots u_s, v_s, w_s$. Die kinetische Energie ist analog zu (5)

$$L = \frac{1}{2}\left[m_1 \dot{u}_1^2 + \cdots m_s \dot{w}_s^2\right]. \tag{29}$$

Die potentielle Energie sei [analog zu (8)]:

$$U = \frac{1}{2}\left[\sum_{il} A_{il} u_i u_l + \sum_{il} B_{il} u_i v_l + \cdots\right] \tag{30}$$

Die A_{il}, B_{il} usw. stellen, wenn $i \neq 1$, die Koppelungen zwischen den Partikeln dar. Durch eine Substitution analog (9, 1)

$$\left.\begin{array}{l} x_1' = u_1 \sqrt{m_1} \dots x_s' = u_s \sqrt{m_s} \\ y_1' = v_1 \sqrt{m_1} \dots y_s' = v_s \sqrt{m_s} \\ z_1' = w_1 \sqrt{m_1} \dots z_s' = w_s \sqrt{m_s} \end{array}\right\} \tag{31}$$

gehen (29) und (30) über in

$$L = \frac{1}{2}\left[\dot{x}_1'^2 + \cdots \dot{z}_s'^2\right], \tag{29'}$$

$$U = \frac{1}{2}\left[\sum A_{il}' x_i' x_l' + \cdots\right] \tag{30'}$$

Auf die $x_1' \dots z_s'$ wird darauf eine orthoganale Transformation analog (9, 4) angewendet:

$$\left.\begin{array}{l} \xi_1 = \alpha_{11} x_1' + \beta_{11} y_1' + \gamma_{11} z_1' + \alpha_{21} x_2' + \beta_{21} y_2' + \gamma_{21} z_2' + \cdots + \alpha_{s1} x_s' + \beta_{s1} y_s' + \gamma_{s1} z_s' \\ \xi_2 = \alpha_{12} x_1' + \beta_{12} y_1' + \gamma_{12} z_1' + \cdots\cdots\cdots + \gamma_{s2} z_s' \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \xi_{3s} = \alpha_{1,3s} x_1' + \beta_{1,3s} y_1' + \cdots\cdots\cdots + \gamma_{s,3s} z_s' \end{array}\right\} \tag{31, 1}$$

d. h. die Koeffizienten genügen Bedingungen analog (9, 5):

$$\left.\begin{aligned} &\sum_{i=1}^{3s}\alpha_{ji}^2 = \sum_i \beta_{ji}^2 = \sum_i \gamma_{ji}^2 = 1, \\ &\sum_i \alpha_{ji}\alpha_{ki} = 0, \quad (l \neq k); \quad \sum \alpha_{li}\beta_{ri} = 0 \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{31, 2}$$

Der Ausdruck für die kinetische Energie (29′) geht dabei über in

$$L = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{3s}\dot{\xi}_i^2 \tag{32}$$

und die potentielle Energie bei geeigneter Wahl der α, β, γ, in

$$U = \frac{1}{2}\sum k_i \xi_i^2 \tag{33}$$

also ganz analog zu (10) und (11).

Die Bewegungsgleichungen für den Fall, dass äussere Kräfte fehlen, sind daher so wie (13) und (14):

$$\ddot{\xi}_i + \varkappa_i \xi_i = 0 \quad \text{mit} \quad \varkappa_i = \omega_i^2. \tag{34}$$

Wenn eine z. B. rechts zirkulare Welle aus der Richtung der negativen z-Achse gegen den Nullpunkt kommt, so wird die elektrische Feldstärke im Nullpunkt

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_x^r &= \mathfrak{E}_0 \cos \omega t, \\ \mathfrak{E}_y^r &= -\mathfrak{E}_0 \sin \omega t. \end{aligned}$$

Die Bewegungsgleichung wird dann anstatt (34)

$$\ddot{\xi}_i + \varkappa_i \xi_i = \mathfrak{K}_{\xi_i}^r, \tag{35}$$

wo analog (17)

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}_{\xi_i}^r = \mathfrak{E}_0 \Bigg[&\frac{e_1 \alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} \cos(\omega t - \delta_1) - \frac{e_1 \beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} \sin(\omega t - \delta_1) \\ &+ \frac{e_2 \alpha_{2i}}{\sqrt{m_2}} \cos(\omega t - \delta_1) - \frac{e_2 \beta_{2i}}{\sqrt{m_2}} \sin(\omega t - \delta_2) \\ &+ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ &+ \frac{e_s \alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} \cos(\omega t - \delta_s) - \frac{e_s \beta_{si}}{\sqrt{m_s}} \sin(\omega t - \delta_s) \Bigg] \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

wo analog (15)

$$\delta_1 = \frac{2\pi z_1}{\lambda} \quad \cdots \quad \delta_s = \frac{2\pi z_s}{\lambda} = \frac{2\pi z_s}{c}\nu. \tag{37}$$

Wenn in (36) die Glieder mit δ^2 gegen die Glieder mit δ und die δ-freien Glieder vernachlässigt werden, so erhält man analog (16a) und (18):

$$\mathfrak{K}_{\xi_i}^r = \mathfrak{E}_0 \, a_{\xi_i}^r \cos(\omega t + \psi_i),$$

wo

$$\left.\begin{aligned}(a^r_{\xi_i})^2 &= \left(\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \delta_1\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \frac{e_s\alpha_{si}}{\sqrt{m_s}} + \delta_s\frac{e_s\beta_{si}}{\sqrt{m_s}}\right)^2 \\ &+ \left(\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} - \delta_1\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \frac{e_s\beta_{si}}{\sqrt{m_s}} - \delta_s\frac{e_s\alpha_{si}}{\sqrt{m_s}}\right)^2 \\ &= \delta\text{-freie Glieder} \\ &+ 2\left[\delta_1\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \delta_s\frac{e_s\beta_{si}}{\sqrt{m_s}}\right]\cdot\left[\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \frac{e_s\alpha_{si}}{\sqrt{m_s}}\right] \\ &- 2\left[\delta_1\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \delta_s\frac{e_s\alpha_{si}}{\sqrt{m_s}}\right]\left[\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \frac{e_s\beta_{si}}{\sqrt{m_s}}\right]\end{aligned}\right\} \tag{38}$$

Die mit δ behafteten Glieder sind das Mass der optischen Aktivität, denn sie wechseln sämtlich das Vorzeichen, wenn links anstatt rechts zirkulares Licht hereingesandt wird.

Der Beitrag der i-ten Eigenschwingung zur optischen Aktivität wird daher analog zu (19), (19a) und (20):

$$\begin{aligned}(n_l - n_r)_{\xi_i} = \frac{N}{\pi}\frac{1}{\nu_i^2 - \nu^2}&\left(\left[\delta_1\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots\right]\left[\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots\right]\right. \\ &\left. - \left[\delta_1\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots\right]\cdot\left[\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots\right]\right).\end{aligned}$$

Der Beitrag der ξ_i-Schwingung zur optischen Aktivität ist also [da $\delta_i \sim \nu$ ist, vgl. (37)] wirklich von der Form $\nu\dfrac{a_i}{\nu_i^2 - \nu^2}$ (vgl. S. 28). Wir hatten nun im Anschluss an (27) und (20) behauptet, dass $\sum a_i = 0$ sein werde. Damit dies der Fall sei, müssen die δ enthaltenden Glieder von (38) bei Summation über i von $i = 1$ bis $i = 3s$ gleich Null werden. Es müsste also

$$\left.\begin{aligned}&\sum_{i=1}^{3s}\left[\delta_1\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \delta_s\frac{e_s\beta_{si}}{\sqrt{m_s}}\right]\left[\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots \frac{e_s\alpha_{si}}{\sqrt{m_s}}\right] \\ -&\sum_{i=1}^{3s}\left[\delta_1\frac{e_1\alpha_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots + \delta_s\frac{e_s\alpha_{si}}{\sqrt{m_s}}\right]\left[\frac{e_1\beta_{1i}}{\sqrt{m_1}} + \cdots \frac{e_s\beta_{si}}{\sqrt{m_s}}\right]\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

identisch verschwinden. Es ist nun in dieser Summe offenbar das $\delta_k\dfrac{e_k}{\sqrt{m_k}}\dfrac{e_j}{\sqrt{m_j}}$ als Faktor enthaltende Glied gleich

$$\delta_k\frac{e_k e_j}{\sqrt{m_k m_j}}\sum_{i=1}^{3s}(\beta_{ki}\alpha_{ji} - \alpha_{ki}\beta_{ji}). \tag{40}$$

Zufolge der Orthogonalitätsrelation (31, 2) ist aber $\sum \beta_{ki} a_{ji}$ für beliebige Kombinationen k, j gleich Null, so dass der Ausdruck (39) in der Tat verschwindet.

Es ist damit die Allgemeingültigkeit der an (27) und (20) angeknüpften Schlussfolgerungen für ein System mit beliebig vielen in beliebiger Weise gekoppelten Partikeln beliebiger Ladung und Masse begründet.

Verwertung optisch aktiver Daten für die Beschreibung der Beziehungen im Innern der Molekel. Abhängigkeit des Dichroismus von der Stärke der Banden.

Es wurde in den vorangehenden Betrachtungen die Existenz der optischen Aktivität nach Born durch das Vorhandensein einer Koppelung zwischen den Molekülteilen und aus dem endlichen Abstand begründet, und es wurden quantitative Beziehungen für die Zusammenhänge angegeben. Es muss darum umgekehrt möglich sein, aus der Grösse der beobachteten optischen Aktivität auf den Abstand zu schliessen, auf den die Koppelung bei den wirklichen Molekülen wirksam ist. Bei den optischen Molekülspektren handelt es sich selbstverständlich um die Koppelung zwischen den in verschiedenen Molekülteilen befindlichen Elektronen.

Für die genauere Diskussion der Beziehungen zwischen optischer Aktivität und Bandenintensität, Abstand und Koppelung der Partikel greifen wir zurück auf die Beziehungen (19a) und (20). Sie ergeben für den relativen Beitrag der ξ_1-Schwingung zur optischen Aktivität:

$$\frac{(n_l - n_r)_{\xi_1}}{(n_r - 1)_{\xi_1}} = 4\delta \frac{e_1 e_2}{\sqrt{m_1 m_2}} \frac{\sin\alpha\cos\alpha}{\frac{e_1^2}{m_1}\cos^2\alpha + \frac{e_2^2}{m_2}\sin^2\alpha} = \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1}}{(\varepsilon)_{\xi_1}}. \qquad (41)$$

Wir setzen in dem Ausdruck links $\frac{e_1^2}{m_1} = \frac{e^2}{m} f_1$; $\frac{e_2^2}{m_2} = \frac{e^2}{m} f_2$, wo wir unter e und m die Ladung und Masse eines Elektrons verstehen. f_1 und f_2 bedeuten dann die „Anzahl von Dispersionselektronen", die durch das erste bzw. durch das zweite der in Wechselwirkung stehenden Teilchen repräsentiert werden. Die Bedeutung dieser f-Werte ist also dieselbe wie sie durch die Beziehungen (2) und (3) definiert wird, und misst bei komplizierteren Systemen die Stärke der Bande, die durch den ersten, bzw. durch den zweiten Substituenten ins Molekül eingetragen wird.

Die rechte Seite von (41) geht dann über in

$$\frac{8\pi d}{\lambda}\,\frac{\sqrt{f_1 f_2}\,\sin\alpha\cos\alpha}{f_1\cos^2\alpha + f_2\sin^2\alpha}. \tag{42}$$

Wir wollen den Maximalwert, den dieser Ausdruck annehmen kann, in zwei Fällen aufsuchen; erstens im Falle $f_1 = f_2$, und zweitens im Falle $f_2 \gg f_1$.

Falls die beiden in Wechselwirkung tretenden Banden gleiche Intensität besitzen, folgt aus (42), dass der Maximalwert, den der Dichroismus annehmen kann, erreicht wird für $\sin\alpha = \cos\alpha = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und dass dann $\frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1}}{(\varepsilon_r)_{\xi_1}} = \frac{4\pi d}{\lambda}$ wird. Nach (9, 6) entspricht $\sin^2\alpha = \frac{1}{2}$ dem Falle einer unendlich starken Koppelung. Man kann also behaupten, *dass bei Wechselwirkung gleich starker Banden ein starker Dichroismus nur beim Vorhandensein sehr starker Koppelungskräfte auftreten kann.*

Im zweiten Falle, wenn die eine der in Wechselwirkung tretenden Banden sehr intensiv ist im Vergleich zur anderen Bande, wenn etwa $f_2 = p \cdot f_1$, wo p eine sehr grosse Zahl bedeutet, dann erhält der Ausdruck (42) ein Maximum für

$$\operatorname{tg}^2\alpha = \frac{1}{p-1} \simeq \frac{1}{p} = \frac{f_1}{f_2}.$$

Der Wert, den der Dichroismus hierbei erhält, wird wiederum

$$\frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_r)_{\xi_1}}{(\varepsilon_r)_{\xi_1}} = \frac{4\pi d}{\lambda}. \tag{43}$$

Während aber im ersten Falle zur Erreichung dieses Optimums für den Dichroismus der Schwingung ξ_1 eine unendlich starke Koppelung notwendig gewesen war, folgt hier gemäss (9, 7), dass

$$\frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}}\,\frac{1}{\omega_1'^2 - \omega_2'^2}$$

nur gleich $\sqrt{\frac{f_1}{f_2}} = \sqrt{\frac{1}{p}}$ zu sein braucht. *Wenn also eine sehr schwache Bande mit einer sehr starken in Wechselwirkung tritt, dann genügt schon eine geringfügige Koppelung* (k_{12}), *um der schwachen Bande das Maximum an Dichroismus zu erteilen*, das unter den gegebenen Verhältnissen (Abstand der Partikel d und Wellenlänge der Absorptionsbande λ gegeben) überhaupt

erreicht werden kann. Für diese Folgerung der Theorie möchten wir eine Bestätigung erblicken in der eingangs (S. 16) erwähnten Feststellung, dass der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkulares Licht bei den schwachen, im nahen Ultraviolett gelegenen Banden am ausgeprägtesten ist und bei den mittelstarken Banden bereits nachlässt.

Für den optimalen Fall bei einer schwachen Bande, also für $\sin\alpha = \sqrt{\frac{f_1}{f_2}}$; $\cos\alpha \simeq 1$, folgt aus (9, 8) und (9, 9), dass der Anteil der Partikel 1 am elektrischen Moment der ξ_1-Schwingung gleich $e_1 x_1 = \sqrt{f_1}\, \xi_1^0 \cos(\omega t + \psi_1)$ ist, der Anteil der Partikel 2 gleich $e_2 y_2 = -\sqrt{f_2}\sqrt{\frac{f_1}{f_2}}\, \xi_1^0 \cos(\omega t + \psi_1) = |e_1 x_1|$. Dies heisst, verallgemeinert: Es ist für die Erreichung des maximalen Dichroismus einer Bande notwendig, dass sich wenigstens zwei Substituenten in etwa demselben Masse am Zustandekommen des elektrischen Streumoments der entsprechenden Bande beteiligen.

Dass in der Tat der relative Unterschied im Verhalten gegen rechts und links zirkulares Licht bei den schwachen Banden etwa das Maximum erreicht von dem, was für molekulare Dimensionen und optische Wellenlängen erwartet werden kann, folgt aus der eben durchgeführten Betrachtung durch Herbeiziehung der Feststellung 2 (S. 16), welche sagte, dass der Beitrag einer optischen Bande zu $(n_l - n_r)$ nach Prozenten des Beitrags zum gewöhnlichen Brechungsindex betragen kann. Mit Hilfe von (43) folgt nämlich für das Beispiel $\lambda = 3000$ Å und einen Zahlenwert von (41) von 0·02 für den Abstand d, auf den die Koppelung noch in optimaler Stärke und in optimaler Richtung (die Streumomente senkrecht aufeinander) wirken muss:

$$d = \frac{0{\cdot}02 \cdot 3 \cdot 10^{-5}}{4\pi} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

Von Cotton ist bei alkalischen Lösungen von weinsaurem Kupfer[1]) sogar ein noch grösserer Dichroismus beobachtet worden, nämlich $\frac{\varepsilon_r - \varepsilon_l}{\varepsilon_r} \simeq 0{\cdot}05$ für $\lambda \simeq 5896$ Å; hier wird

$$d = \frac{0{\cdot}05 \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{4\pi} \simeq 2{\cdot}4 \cdot 10^{-7} \text{ cm.}$$

[1]) A. Cotton, Ann. Chim. Phys. 8, 360. 1896.

In diesem Falle würde also die Koppelung auf eine für molekulare Verhältnisse ungeheuer grosse Distanz optimal wirksam sein. Der Einfluss des Lösungsmittels, der vom optischen Standpunkt aus unter anderem in einer Verkürzung der Wellenlänge besteht, ist zwar bei diesen Abschätzungen nicht mit berücksichtigt. Er soll gesondert diskutiert werden. An der Grössenordnung der besprochenen Verhältnisse dürfte sich dabei sehr wenig ändern.

Die Stärke der beobachteten optischen Aktivität zeigt somit, dass die Wechselwirkung zwischen den Bestandteilen einer Molekel noch auf grosse Abstände hin optimal wirken kann, und die weitere Erforschung des Drehungsvermögens dürfte ein geeignetes Mittel sein, um unsere Erkenntnis dieser Wechselwirkung zu präzisieren.

Zusammenfassung.

Man wird an Hand von grössenordnungsmässigen Feststellungen über die Zahlenwerte, die bei der natürlichen optischen Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen gefunden werden, zu der Vermutung geführt, dass der Beitrag, den die verschiedenen Absorptionsgebiete zur Drehung etwa im Sichtbaren liefern, öfters das Vorzeichen wechseln muss, so dass der Drehungseffekt in grösserer Entfernung von den Banden in der Grössenordnung heruntergesetzt wird.

Diese Vermutung kann durch eine theoretische Betrachtung näher begründet und präzisiert werden. Die qualitative und quantitative Betrachtung wird zunächst am System von zwei miteinander gekoppelten, senkrecht zueinander schwingenden Resonatoren durchgeführt, lässt sich dann aber leicht auf ein System mit beliebig vielen Teilchen übertragen.

Es ergibt sich, dass ausserhalb der Absorptionsbanden die Drehung pro Zentimeter (zunächst im Gaszustand) für die Frequenz ν dargestellt werden kann durch $\varphi = \nu^2 \sum_i \frac{a_i'}{\nu_i^2 - \nu^2}$, wo die a_i' bei den verschiedenen Absorptionsstellen verschiedenes Vorzeichen erhalten, und zwar so, dass $\sum_i a_i' = 0$ wird.

Der Drehungsverlauf kann auch für das Innere der Absorptionsbanden angegeben werden und es wird eine quantitative Beziehung des Drehungsvermögens zum Zirkulardichroismus (Cotton-Effekt) angegeben. Es ergibt sich dabei, dass der relative Unterschied $\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_r}{\varepsilon_r}$

der Absorptionskoeffizienten für links und rechts zirkulares Licht bei einer Bande einheitlichen Ursprungs proportional $\frac{1}{\lambda}$, also von konstantem Vorzeichen und bei einer schmalen Bande überhaupt nahezu konstant sein muss, dass aber der Dichroismus in verschiedenen Absorptionsgebieten (ähnlich wie die a_i) sein Vorzeichen wechseln muss, und zwar so, dass $\int (\varepsilon_l - \varepsilon_r)\, \lambda d\nu = 0$ wird.

Die Stärke der Koppelung, die notwendig ist, um bei gegebenem Abstand der Substituenten und bei gegebener Frequenz der Absorptionsbanden dem relativen Unterschied der Absorptionskoeffizienten den grösstmöglichen Wert zu erteilen, ist abhängig vom Verhältnis der Intensität der in Wechselwirkung tretenden Banden. Die benötigte Koppelung ist am kleinsten, wenn eine sehr schwache Bande mit einer viel stärkeren in Wechselwirkung tritt.

Die Einsetzung der Zahlenwerte zeigt, dass die Koppelung bei molekularen Abständen und für schwache Banden oft die optimal mögliche ist.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

Die Kinetik der Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes.

Von

G. Kornfeld und E. Klingler.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 5. 29.)

Zur Verfolgung der Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ bei kleinen Drucken (bis herunter zu 1 mm Gesamtdruck) wurde ein geeignetes Membranmanometer konstruiert.

Die Reaktion erwies sich auch bei diesen Drucken als trimolekular, wie dies für höhere Drucke von Bodenstein und seinen Mitarbeitern gefunden worden war. Die Grösse der Konstanten stimmt mit den Messungen von Bodenstein gut überein.

Eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch ein magnetisches Feld konnte nicht festgestellt werden.

I. Einleitung.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, eine eventuelle Beeinflussung der Geschwindigkeit der Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ durch ein starkes magnetisches Feld genau festzustellen und gegebenenfalls quantitativ zu verfolgen.

Die Reaktion $2NO + O_2 = 2NO_2$ ist von Bodenstein[1]) und seinen Mitarbeitern in ihrem Verlauf untersucht mit dem Ergebnis, dass sie trimolekular verläuft und einen schwach negativen Temperaturkoeffizienten hat.

Eine magnetische Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit war denkbar auf Grund der Stern-Gerlachschen Versuche[2]), welche die Richtungsquantelung von Molekülen im magnetischen Feld erwiesen hatten. Ein Effekt war um so mehr zu erwarten, als alle drei an der Reaktion beteiligten Gase paramagnetisch sind.

Vorläufige Versuche[3]) schienen den vermuteten Effekt zu bestätigen, doch war die verwendete Versuchsanordnung zur Gewinnung gesicherter und quantitativer Ergebnisse unzureichend.

Die Reaktion wurde durch Beobachtung der eintretenden Druckabnahme mit einem Bromnaphthalinmanometer messend verfolgt, wie bei den Untersuchungen von Bodenstein (loc. cit.).

Die Fehlerquelle, eine Reaktion des gebildeten NO_2 an der Oberfläche des Bromnaphthalins, in den Kapillaren und mit dem Fett der

---

1) Max Bodenstein, Z. Elektrochem. **24**, 183ff. 1918. 2) Stern und Gerlach, Z. Physik 8, 110. **9**, 349. 3) G. Kornfeld, Naturwiss. **13**, 744. 1925.

Hähne, war gegenüber dem von BODENSTEIN verwandten grossen Volumen des Reaktionsgefässes zu vernachlässigen gewesen. Die dadurch entstehenden Verluste an NO_2 spielten jedoch bei diesen Vorversuchen eine entscheidende Rolle, denn das Volumen des Reaktionsgefässes musste klein sein, um es zwischen den Polen des Magneten anbringen zu können. Auch betrug der Gesamtdruck nur etwa 6 mm Quecksilber.

Bei diesen Vorversuchen konnte also nur geprüft werden, ob sich bei Einschalten des Magnetfeldes eine Geschwindigkeitsänderung zeigte, die noch grösser war, als die durch die mangelhafte Versuchsanordnung bedingten Schwankungen.

Dies schien tatsächlich der Fall, und damit war die Notwendigkeit gegeben, in einer geeigneten Apparatur den Effekt nachzuprüfen und quantitativ zu erfassen.

In der im folgenden genau beschriebenen neuen Anordnung waren die Fetthähne leicht durch vergoldete Messingventile zu ersetzen nach Art der Membranventile nach BODENSTEIN[1]). Schwieriger war die Suche nach einem geeigneten Manometer. Die Versuche waren bei möglichst niederen Drucken geplant, doch war die untere Grenze bei etwa 1 mm Gesamtdruck gegeben. Bei noch niedrigeren Drucken verläuft die Reaktion zu langsam, da die Geschwindigkeit der trimolekularen Reaktion mit sinkendem Druck schnell abnimmt.

Gerade für diesen Druckbereich aber gab es kein geeignetes Manometer, das von dem gebildeten Stickstoffdioxyd nicht angegriffen wurde und ausserdem noch kleinsten schädlichen Raum hatte. Letzteres war notwendig, da die Feldwirkung um so mehr zur Geltung kommen muss, je kleiner der ausserhalb des Feldes liegende Reaktionsraum ist.

Die wesentlichste Aufgabe war demnach die Konstruktion eines geeigneten Manometers, das in der Form eines Membranmanometers gefunden wurde. Da es wohl auch für andere Zwecke brauchbar ist, wird im folgenden eine genaue Beschreibung gegeben.

Das endgültige Ergebnis der Untersuchung sei vorweggenommen. Bei sorgfältigster Ausschaltung aller sekundären Störungen konnte eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit nicht festgestellt werden. Dieses Ergebnis ist von uns an anderer Stelle[2]) bereits mitgeteilt worden.

---

[1]) MAX BODENSTEIN und WALTER DUX, Z. physikal. Chem. 85, 329ff. 1813.
[2]) G. KORNFELD, Naturwiss. **16**, 1029. 1928.

II. Konstruktion und Wirkungsweise des Membranmanometers.

a) Das Manometer.

Die endliche Konstruktion unseres Messinstruments nach vielen konstruktiven Verbesserungen — auf Grund reichlicher Erfahrung — zeigt Fig. 1 bis 4.

Prinzip (siehe Fig. 3): Das Manometer besteht aus einer inneren Büchse (8) mit geringstem schädlichen Raum von nur 52·2 mm³ [1]).

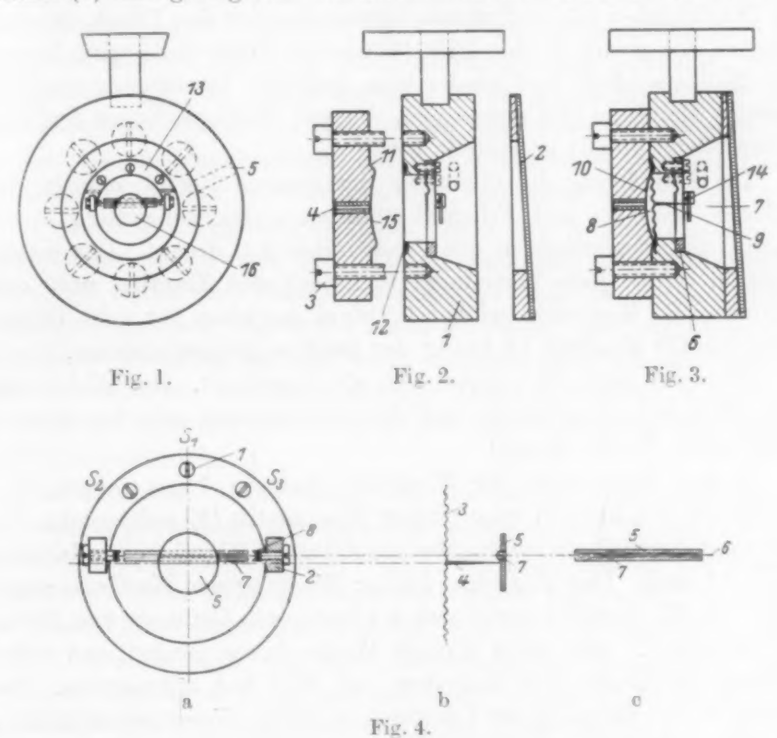


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 4.

Diese „innere Büchse" ist durch eine bewegliche Membran (10) getrennt von der „äusseren Büchse" (7), in welcher ein verstellbarer Ring (6) sitzt. Der Ring trägt eine ausserordentlich empfindliche Spiegelanordnung (14), um kleinste Lageänderungen der Membran (10) durch einen Stift (9) registrieren zu können.

Wie Fig. 2 zeigt, kann das Manometer leicht auseinander genommen werden, um gegebenenfalls eine neue Membran einzuziehen.

[1]) Der schädliche Raum wurde als Inhalt einer Kugelhaube berechnet.

Das Manometergehäuse (1) ist aus Messing verfertigt. Die Gase kommen in der inneren Büchse (8), die in der Apparatur (siehe unten) mit dem Reaktionsgefäss in Verbindung steht, nur mit Edelmetallen (Gold oder Platin) in Berührung. Dies wurde dadurch erreicht, dass in ein im Mittelpunkt durchbohrtes rundes Feingoldblech — Durchmesser 12 bis 13 mm — die feine Platinkapillare (4) mit 18 kar. Gold senkrecht eingelötet wurde. Das Feingoldblech erhielt nun die Form der Druckbüchse (15) und wurde vollständig über den Druckrand (11) gezogen, der genau in eine Rille (12) passt. Diese Rille wird danach mit Zinn ausgefüllt und wieder plan gedreht. Dazwischen wird die gewellte Membran (10) eingezogen, die aus Platinblech mit Iridiumzusatz (siehe unten) hergestellt wird.

Die Abdichtung des Gasraums der inneren Büchse erfolgt also dadurch, dass der mit Feingold überzogene Dichtungsring (11) die Platin-Iridiummembran in den Zinnstreifen (12) drückt. Das weiche Feingold erfüllt jede Vertiefung, und auch der Zinnring wird eingedrückt. So lässt sich bei nur leichtem Anziehen der acht Druckschrauben (3) absolute Dichtung der inneren Büchse erzielen.

(Feingold gegen Blei erwies sich als ungeeignet. Das Blei wurde beim Anziehen ausgedrückt und die entstehenden scharfen Ränder gefährdeten die Membran.)

In den Mittelpunkt der Membran wird ein 7 mm langer, von 0·5 bis 0·1 mm konisch zugespitzter Messingstift (9) aufgesetzt. Am Fuss trägt der Stift ein rundes Messingplättchen (Durchmesser 1·2 mm, Dicke 0·1 mm). Das Plättchen ist der Wölbung der Membran angepasst. Als Klebemittel erwies sich am besten ein Gemenge von Picein und Siegellack. Eine ganz geringe Menge davon genügt, um unter gelindem Erwärmen das Blättchen mit Stift fest aufzusetzen. Die Elastizität der Membran wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt. Der Stift drückt gegen einen Planspiegel [Fig. 1 (16), Fig. 3 (14), Fig. 4 (5)] von 5 mm Durchmesser. Dieser ist etwas exzentrisch in eine Neusilberkapillare [Fig. 4 (7)] eingesetzt. Die Kapillare trägt als Achse [Fig. 4 (6)] einen haarfeinen Manganindraht, dessen Enden in durchbohrten Steinspitzen [Fig. 4 (8)] ruhen. Die Lager [Fig. 4 (2)] mit den Lagerschrauben sitzen auf dem oben erwähnten Ring in Fig. 3. Der Ring ist durch die Schrauben S_1, S_2, S_3 [Fig. 4 (1)] verstellbar. Durch Lockerung der Schrauben S_2 und S_3 und Anziehen der Schraube S_1 kann die Achse mit Spiegel gehoben — oder durch umgekehrte Handhabung — gesenkt werden über eine kleine Schwelle

[Fig. 1 (13)], die der Gehäusering trägt. Ohne diese Hebe- bzw. Senkvorrichtung war es sehr mühsam, den Spiegel in richtige senkrechte Lage zu bringen. Da der Spiegel etwas exzentrisch in die Achse eingesetzt ist, drückt er mit geringem eigenen Übergewicht in senkrechter Lage. Sitzt er dagegen in schräger Lage, so wird entweder sein Übergewicht viel grösser oder er drückt den Stift schräg nach oben. Auch wird in beiden Fällen die Fernrohrablesung erschwert oder unmöglich gemacht. Die äussere Büchse [Fig. 3 (7)] ist durch ein Kupferrohr [Fig. 1 (5)] mit der Apparatur (siehe unten) elastisch verbunden. Der Deckel [Fig. 2 (2)] der äusseren Büchse ist ein geschliffener Ring, der eine Glasscheibe trägt. Der Ring ist auf einer Seite konisch gedreht, um die mit weissem Siegellack auf breiter Fläche eingekittete Glasscheibe schräg zu halten. Dadurch wird vermieden, dass bei der Ablesung störende Spiegelung eintritt. In 1·7 m Entfernung ist ein Fernrohr aufgestellt mit beleuchteter, senkrecht gestellter Skala. Diese wird durch den Planspiegel reflektiert und so werden dessen Drehungen um seine wagerechte Achse gemessen. Der mit Bimsstein geschliffene Deckring ist mit wenig Ramsay-Fett auf die Schlifffläche der äusseren Büchse aufgesetzt. Diese Art der Dichtung hat sich bewährt und hat den Vorteil, dass der Deckel jederzeit leicht abgezogen werden kann.

Eine besondere Schwierigkeit war, die beiden Büchsen des Membranmanometers mit der Glasapparatur zu verbinden. Zuerst war das Kupferrohr der äusseren Büchse [Fig. 1 (5)] in ein Glasrohr mit Picein eingekittet und die Platinkapillare der inneren Büchse [Fig. 2 (4)] in eine Glaskapillare eingeschmolzen und diese mit der Apparatur verbunden. Aber es zeigte sich, dass die Membran zu empfindlich war. Schon bei einseitigem Erwärmen der Rohre traten Druckdifferenzen auf, welche die Membran zerstörten oder solche Ausschläge gaben, dass der Spiegel kippte oder die Membran durchklappte und unbrauchbar wurde. Einseitiges Blasen war völlig ausgeschlossen. Diese Schwierigkeit liess sich folgendermassen beseitigen: Aus der äusseren Büchse wurde ein Kupferrohr in mehreren Windungen geführt [Fig. 5 (*K.Sp.*)], dessen Ende an ein Platinröhrchen gelötet wurde, das seinerseits in eine Glaskapillare eingeschmolzen war. Dies konnte ohne Spannung und grosse Erwärmung geschehen.

Die Platinkapillare der inneren Büchse wurde ebenfalls mit einer eingeschmolzenen Platinkapillare verbunden, indem beide Kapillarenden mit Feingold verlötet wurden. Dazu genügte eine geringe Menge

Lot, und es war nur darauf zu achten, dass die Platinkapillare beim Löten nicht vom Gold geschlossen wurde.

So waren beide Büchsen des Membranmanometers mit der übrigen Apparatur verbunden und wieder leicht abzunehmen, denn das Manometer trägt eine Schiene[1]), die in einer Führung läuft. Man konnte also durch Erwärmen beider Lötstellen das Manometer lösen, indem man es gleichzeitig nach hinten aus der Schiene zieht.

Für die Spiegeleinstellung und Ablesung war es noch wesentlich, das Manometer „fein" einstellen zu können und es schwingungsfrei aufzuhängen. Ein Messingrohr mit grosser lichter Weite wurde in eine Aussenwand eingegipst. Das Rohr war, soweit es aus der Mauer ragte, mit Blei ausgegossen. Am Ende trägt es eine vertikale Messingplatte, welche die Befestigungsanordnung trägt. Diese ist eine Schraubenmutter, die mit Federübertragung durch feine Stellschrauben in der Horizontal- und Vertikalebene drehbar ist. In diese Mutter wird die Schienenführung des Manometers eingeschraubt und mit einer grossen „Gegen"-mutter festgelegt[1]).

Das Membranmanometer wird in der Schiene grob in Richtung gebracht, die Zuleitungen mit den zugehörigen Apparateteilen verlötet, festgestellt, und dann in der Horizontal- und Vertikalebene „fein" eingestellt. Irgendwelche Spannung des Systems wird von der Kupferspirale aufgenommen.

So war das Manometer absolut erschütterungsfrei aufgehängt, leicht abzunehmen und wieder einzustellen. Am Manometer selbst, wie in der ganzen Aufhängevorrichtung, war nichts aus Eisen oder Stahl. Bei stärkstem Magnetfeld war keine mechanische Verschiebung der Anordnung zu beobachten.

b) Die Herstellung der Membran.

Um den schädlichen Raum so klein als möglich zu gestalten, musste auch der Durchmesser der Membran möglichst klein gewählt werden. Er betrug 20 mm, nach Abrechnung des Randes 16 mm. Bei diesem kleinen Druckdurchmesser musste die Membran sehr dünn gewählt werden, um die erforderliche Empfindlichkeit zu erzielen. Zunächst wurden Membranen versucht aus Platin mit Iridiumzusatz, die von der Firma W. C. Heraeus, Hanau, geliefert wurden. Sie waren 0·025 bis 0·030 mm dick und trugen auf 20 mm Durchmesser drei bis vier breite gedrückte Ringe.

[1]) Näheres siehe Dissertation Klingler, Berlin 1929.

Bei diesen dünnsten Membranen konnte Gasdichtigkeit nicht mehr garantiert werden, und tatsächlich erwies sich unter fünf gelieferten Membranen nur eine als absolut gasdicht. Mit der äusserst empfindlichen Spiegelübertragung (siehe oben) gab 1 mm Überdruck Ausschläge von 40 bis 50 Skalenteilen und man konnte Druckdifferenzen von 0·01 mm gerade noch ablesen. Diese Empfindlichkeit genügte nicht, es mussten noch dünnere Membranen verwendet werden. Es wurde deshalb versucht, 0·01 mm dicke Platinfolie mit geringem Iridiumzusatz in der eigenen Werkstatt des Instituts zu drücken.

Dazu wurde eine Matrize aus Messing[1]) angefertigt von 20 mm Durchmesser, Druckdurchmesser 16 mm, mit sieben kleinen Rillen. Diese grosse Zahl von Rillen auf 16 mm Durchmesser erwies sich besser als breite Pressringe. Die Materialbeanspruchung beim Drücken war lange nicht so stark, auch stellte sich heraus, dass bei stärkeren Überdrucken einseitiges Durchspringen der Membran nicht vorkam, was bei den Versuchen mit breitgepressten Heraeus-Membranen öfters eingetreten war.

Aus vielen Versuchen ergab sich, dass eine Rillentiefe von 0·35 bis 0·4 mm gerade ausreichte, und es wurde möglich, die dünne Folie ohne Riss oder Falte in die Matrize zu drücken und ihr dadurch bleibende Form zu geben.

Das Verfahren war folgendes: Die Platinfolie wird rund geschnitten und stark ausgeglüht, dann mit elastischem Gummistempel (wie etwa die gebräuchlichen Gummistopfen) in die Matrize gedrückt. Dies wird unter Ausglühen einige Male wiederholt, bis die Membran allseitig leicht gedrückt ist (Rillentiefe etwa 0·1 bis 0·2 mm). Darauf wird die in der Matrize liegende Membran mit Talkum überdeckt und mit einem Messingstempel scharf gedrückt.

Im ganzen sind sechs bis acht Arbeitsgänge notwendig, und es ist darauf zu achten, dass sich die Membran nicht beim Druck verschiebt oder etwa Talkum zwischen Matrize und Membran gebracht wird.

Die so erhaltene Membran zeigt keine Falten oder Risse. War die 0·01-mm-Folie von vornherein gasdicht, so liess sich auch nach dem Drücken in allen Fällen Gasdichtigkeit feststellen. Die elastischen Eigenschaften dieser Membran waren erstaunlich gut (siehe unten).

Die Empfindlichkeit des Manometers steigerte sich auf registrierbare Druckänderungen von 0·005 bis 0·004 mm; abzuschätzen waren

[1]) Näheres siehe Dissertation KLINGLER, Berlin 1929.

noch 0·002 mm. Allerdings war die sehr empfindliche Übertragung notwendig, denn die Bewegungen der Membran selbst waren ausserordentlich klein. Der Mittelpunkt verschob sich bei 1 mm Überdruck nur um 0·1 mm. Dieser geringen Beanspruchung der Membran ist es zu danken, dass ohne die Störung einer elastischen Nachwirkung gearbeitet werden konnte.

c) Das Differentialmanometer als Eichinstrument.

Zur Eichung des Membranmanometers wurde ein Differentialmanometer *D.M.* (Fig. 5) verwandt, wie es zuerst von F. Simon[1]) ausgeführt wurde.

Dieses Differentialmanometer besteht aus einem mit Quecksilber gefüllten kommunizierenden Gefäss mit einem breiten und einem schmalen Schenkel. Auf die kleine Oberfläche wirkt ein konstanter Druck, der zu messende Druck wirkt auf die grosse Oberfläche. Gemessen wird die Niveauhöhe des Quecksilbers im schmalen Schenkel durch Kontaktberührung, die eine Glimmlampe zum Aufleuchten bringt. Die kleine Eisenkugel, die den Kontakt schliesst, sitzt am Ende einer Schraubenspindel, deren Verschiebung auf Bruchteile von 0·01 mm genau abzulesen ist.

Das Verhältnis der beiden Quecksilberoberflächen betrug 10:0·938. Das Quecksilber im breiten Schenkel bewegte sich sehr wenig, so dass auf eine zweite Ablesung verzichtet werden konnte. Am schmalen Schenkel des Manometers lag ein konstanter Überdruck von 6 bis 10 mm. Dieser Schenkel war mit einem grossen Glasballon von 5 Liter Inhalt verbunden, der in einem auf 25° C arbeitenden Thermostaten sass.

Dieser konstante Überdruck war notwendig, denn da nicht mit Relais gearbeitet wurde, sondern die für die Glimmlampe notwendige Spannung von 220 Volt direkt zwischen Quecksilberoberfläche und Spindelende angelegt war, konnte auf diese Seite kein Hochvakuum gelegt werden zur Verhütung von Funkenbildung, die unscharfen Kontakt bedingt und das Quecksilber verschmiert hätte.

Absolute Dichtung der Messschraube gegen Atmosphärendruck wurde durch eine weiche Lederdichtung erreicht, die über das Schraubengewinde festgezogen war. Das Gewinde wurde dann mit einem Gemenge von Graphit und Ramsay-Fett durchgefettet.

[1]) F. Simon und Ruhemann, Z. physikal. Chem. **129**, 325 bis 328. 1927.

So liess sich in Monaten keine Änderung des Kontaktes feststellen, und jederzeit war das Differentialmanometer zur Eichung fertig.

Die Verbindung von Membranmanometer und Eichinstrument wurde durch eine Anordnung hergestellt, die sich sowohl für die Eichung, wie zur Durchführung der Versuche gut bewährte (Fig. 5).

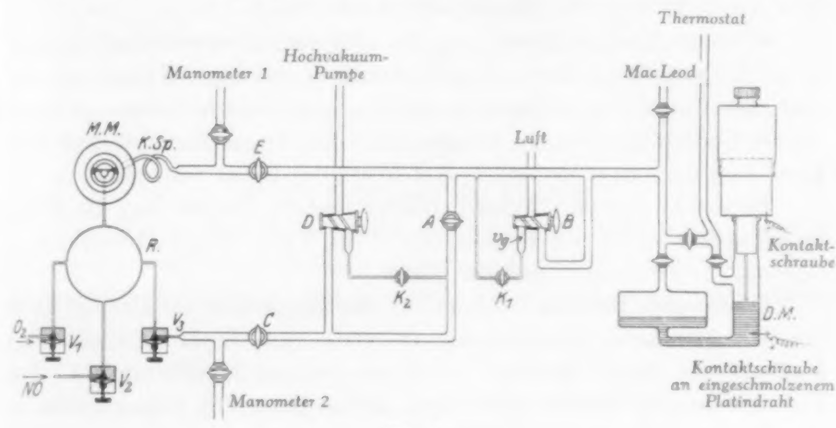


Fig. 5.

d) Die Eichung.

Die Eichung des Manometers wurde zuerst mittels einer besonderen Leitung ausgeführt. Hahn *C* (Fig. 5) war ein Dreiwegehahn, dessen dritte Leitung direkt mit der inneren Büchse des Manometers verbunden war. Es zeigte sich jedoch, dass man auch durch das Reaktionsgefäss eichen kann. Der Druckausgleich erfolgt in den dünnen Verbindungskapillaren und durch Ventil V_3 (Fig. 5), doch so rasch, dass die Eichung ebenso gut mit der gewöhnlichen Anordnung ohne besondere Leitung ausgeführt werden kann.

Zur Eichung ist der Pumphahn *D* (Fig. 5) wie gezeichnet gestellt, sämtliche Hähne ausser *B*, K_1 und K_2 sind geöffnet. Die Ventile V_1 und V_2 sind geschlossen. Vom Fernrohr aus kann der Kapillarhahn K_2 so gestellt werden, dass bei geringem Unterdruck in der äusseren Büchse die ganze Apparatur verhältnismässig rasch ausgepumpt wird. Dies wird noch erleichtert durch eine kapillare Leitung von geeigneter Länge, die in die äussere Leitung eingesetzt war. Ist auf beiden Seiten ein Druck von ungefähr 2 mm erreicht, so wird K_2 geschlossen und durch Umstellen von *D* die ganze Apparatur durch breite Rohre scharf ausgepumpt.

Die Quecksilberpumpe war ein Dreistufenaggregat mit elektrischer Innenheizung.

Die Drucke wurden am Mac Leod gemessen. Bei bestem Klebevakuum waren auch die kapillaren Teile der Apparatur, sowie Ventile, Reaktionsgefäss und innere Manometerbüchse so gut ausgepumpt, dass die *O*-Stellung der Membran erreicht war.

Kleinste Undichtigkeiten in der Manometeranordnung konnten sofort festgestellt werden, wenn die Hähne *C* und *E* geschlossen wurden und die Manometerbüchsen für sich abgeschlossen waren. Ebenso waren Undichtigkeiten im übrigen Teil der Apparatur mit dem Mac Leod und den Manometern 1 und 2 (Fig. 5) leicht festzustellen.

Es wurde geprüft: Äussere Büchse, innere Büchse und die Membran, welche einen Überdruck von 2 bis 3 mm gegen Hochvakuum tagelang unverändert anzeigen muss.

Haben sich Membranmanometer und Apparatur als absolut dicht erwiesen, so kann die Eichung erfolgen. Zu diesem Zweck trägt Hahn *B* ein Stück Glasrohr (*Vg*) mit feinem Kapillaransatz. Die Luft wird durch Chlorcalciumröhren in das Glasstück (*Vg*) eingelassen und Hahn *A* geschlossen. Dann werden durch einen sehr feinen Kapillarhahn K_1 geringe Drucke auf die innere Büchse gegeben. Bei vollständigem Druckausgleich haben wir in der Gesamtapparatur einen Druck von ungefähr 1 mm. Das zwischen *B* und K_1 liegende Luftvolumen war nämlich so gewählt worden, dass *Vg* zu Gesamtvolumen sich verhielt wie 1:760. Dadurch konnten die gewünschten Drucke gut dosiert werden und eine Überbelastung der Membran war unmöglich.

Während der Eichung ist die äussere Büchse durch *E* abgeschlossen; der Druck wirkt also gleichzeitig auf die innere Büchse und das grosse Quecksilberniveau des Differentialmanometers. Hat sich die Membran auf den jeweiligen Überdruck eingestellt, so wird die Kontaktschraube des Differentialmanometers betätigt und der Überdruck kann direkt in Millimeter abgelesen werden. Die Verschiebung des Quecksilbers im breiten Schenkel wurde dabei als Korrektur eingerechnet. Die besten Membranen folgten der geringsten Druckänderung sofort und kontinuierlich. Wie für K_2 schon oben erwähnt, sind die Hähne *A*, *B*, K_1 und K_2, sowie Schraube und Hähne des Differentialmanometers so angeordnet, dass sie vom Fernrohr aus bedient werden können. So kann der Membranausschlag in Skalenteilen und der Druck in Millimetern bequem abgelesen werden.

Im Verlauf vieler Eichungen zeigte sich, dass neu gedrückte Membranen im allgemeinen nicht ganz reproduzierbar arbeiteten. Sie sprachen nicht kontinuierlich an, sondern klappten an verschiedenen Stellen durch. Dies konnte dadurch behoben werden, dass abwechselnd auf beide Seiten der Membran Druck gegeben wurde, also einmal auf die innere, einmal auf die äussere Büchse. Mit einiger Übung konnte so jede Membran in kurzer Zeit „eingearbeitet" werden. Die Eichung erfolgte nach beiden Seiten. Zuerst wird die Druckkurve aufgenommen, dann äusserst vorsichtig abgepumpt und nach jeweiligem Ausgleich die rückläufige Kurve registriert.

e) Die Ergebnisse der Eichung.

Die Fig. 6 gibt Eichkurven verschiedener Membranen wieder. M_3 ist eine von uns verfertigte und ausprobierte Membran. Die Eichkurve ist aufgenommen mit der oben beschriebenen empfindlichsten

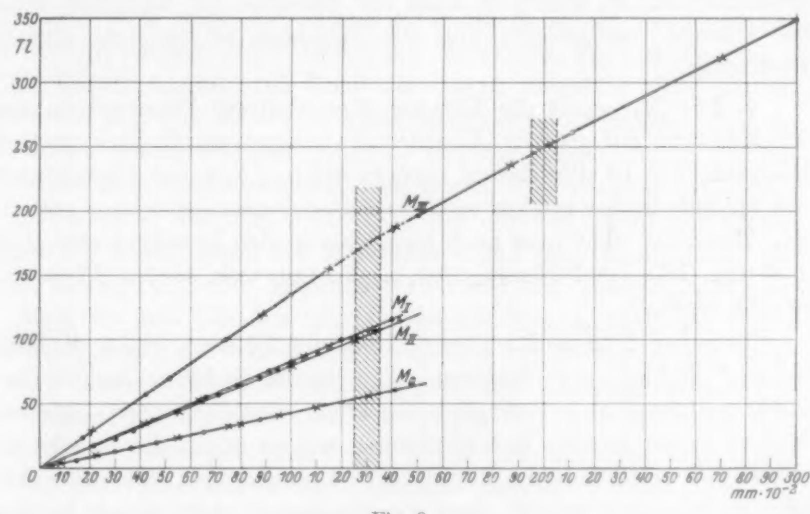


Fig. 6.

Spiegelübertragung. M_1 und M_2 sind ebenfalls von uns verfertigte Membranen, die aber mit einer weniger empfindlichen Art der Übertragung (an beiden Enden konisch zugespitzte Messingwelle in Lagersteinen) aufgenommen sind. M_0 ist auch von uns angefertigt. Die M_0-Eichkurve ist mit gewöhnlicher Übertragung (Messingwelle in Metallagern) aufgenommen. Eine Heraeus-Membran gab bei empfindlichster Übertragung bestenfalls eine solche Eichkurve.

M_3 erwies sich als sehr empfindlich. Diese Membran wurde bis 3 mm Überdruck geeicht und mit ihr wurden alle weiter unten beschriebenen Versuche ausgeführt.

Aus den vier Kurven von M_0, M_1, M_2 und M_3 lässt sich folgendes entnehmen:

1. Hin- und rückläufige Kurve (Punkte und Kreuze) ist absolut gleich und verläuft für sämtliche Membranen im Druckgebiet 0 bis 1·3 mm direkt proportional.

2. Die Empfindlichkeit der gezeigten Membranen ist natürlich — wie oben ausgeführt — verschieden, doch zeigt z. B. M_1 und M_2, dass gleiche Membranen nahezu gleiche Empfindlichkeit haben. Unter denselben Bedingungen sind noch mehrere Membranen geprüft worden und ihre Eichkurven lagen etwa zwischen M_1 und M_2.

3. Die Eichkurve einer und derselben Membran ist absolut reproduzierbar. M_3 wurde im Lauf der Versuche zur Kontrolle sechs- bis achtmal nachgeeicht, und die Membran zeigte stets dieselbe Elastizität.

4. Für M_3 ergibt die Eichung über weiteres Druckgebiet, dass die Membran auf grössere Überdrucke weniger empfindlich reagiert. Hauptsächlich ist dies darauf zurückzuführen, dass das Eigengewicht des Spiegels immer grösser wird, je weiter er von der 0-Lage entfernt ist. Trotzdem sieht man auch hier, dass in den Druckgebieten 0 bis 1·25 mm, 1·35 bis 1·95 mm, 2·05 bis 3·1 mm usw. schöne Proportionalität herrscht.

Zwischen 1·25 und 1·35 mm, 1·95 und 2·05 mm liegen die „kritischen" Gebiete der Membran. Die lineare Steigung änderte ihre Richtung zweimal in schmalen Gebieten, allerdings reproduzierbar. Nur in diesen kleinen Druckbereichen war es nötig, die Drucke aus der Kurve von Punkt zu Punkt zu bestimmen, aber es konnte überdies leicht erzielt werden, dass die Messungen nicht gerade in diese Gebiete fielen.

5. Die 0-Stellung der Membran stellte sich in allen Fällen gut ein. Bei vier bis fünf Eichungen schwankte der 0-Punkt höchstens um ± 1 bis 2 Teilstriche, so dass man auch mit Gegendruck arbeiten kann. Das erwies sich für die Versuche als besonders günstig. Es wurde mit ein und derselben Membran bei Gesamtdrucken von 0·8 bis 7·0 mm gearbeitet. Der Maximaldruck von 7 mm wurde in unserem Falle durch zweimaliges Kompensieren erreicht.

Prinzipiell ist es jedoch möglich, wesentlich höhere Drucke wirken zu lassen. Doch bei dieser Reaktion konnte nur NO beliebig kompensiert werden. O_2 musste möglichst rasch in einem Strom zugegeben werden, da bei höheren Drucken die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion schon recht erheblich ist.

III. Die Anordnung der Versuche.

Das Reaktionsgefäss war eine runde Glasbüchse von 50 mm Durchmesser und 10 mm Dicke mit möglichst planen Seiten. Es trug vier kapillare Ansätze, von denen einer zur Innenbüchse des Manometers und drei andere zu Membranventilen führten. Sie waren gegenüber der BODENSTEINschen[1]) Konstruktion etwas verändert, da sie nur mit einer Membran arbeiteten, die mit einer Gegenmutter abgedichtet war[2]). An die Membran war ein Goldkonus befestigt, der in eine Goldbüchse gedrückt wurde. Die Membran war aus Messing und innen stark vergoldet, ebenso die innere Seite der Messingbüchse mit dem Druckring; somit waren alle Metallteile, die mit den Gasen in Berührung kamen, aus Gold oder stark vergoldet. Die Ventile bewährten sich gut, sie waren leicht auseinander zu nehmen und ihr schädlicher Raum war gering, da sie mit der Konusseite an die Zuführungen zum Gefäss angeschlossen waren. Der gesamte schädliche Raum (der also nicht im Felde lag), der aus den kapillaren Zuführungen der Innenbüchse des Manometers und den Ventilräumen bestand, betrug 0·23 cm³ gegenüber 19·6 cm³ des Reaktionsgefässes.

Von den drei Ventilen führte eines zur Pumpleitung mit Hochvakuumaggregat, die beiden anderen dienten zur Zuführung der Gase.

Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge entwickelt, über erhitztem Palladiumasbest von Spuren Wasserstoff befreit und über Schwefelsäure getrocknet. Er wurde kontinuierlich entwickelt und nur zum Einfüllen in die Apparatur umgeleitet, ebenso wie das Stickstoffmonoxyd, das durch Eintropfen von reinem Quecksilber in eine Lösung von Natriumnitrit[3]) in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und über Phosphorpentoxyd getrocknet wurde.

Die Mischung der Gase erfolgte im Gefäss selbst, und zwar wurde zuerst das eine Gas bis zu dem gewünschten Druck eingelassen. War

[1]) MAX BODENSTEIN und WALTER DUX, Z. physikal. Chem. 85, 329ff. 1913.
[2]) Diese konstruktive Änderung ist auch schon von anderen Autoren verwendet worden. Über die hier verwandte spezielle Ausführung vgl. Dissertation KLINGLER, Berlin 1929. [3]) MAX BODENSTEIN, Z. Elektrochem. 24, 187. 1918.

der gewünschte Gesamtdruck höher als 1·3 mm, so wurde der Druck des ersten Gases zunächst durch Druckerhöhung in der äusseren Büchse kompensiert und hierauf erst das zweite Gas eingelassen. Die Mischung erfolgte bei den geringen Drucken praktisch momentan. Temperaturkonstanz war nur insoweit erforderlich, als die Druckablesung dadurch beeinflusst wurde, da die Geschwindigkeit der Reaktion nur sehr schwach temperaturempfindlich ist. Doch zeigte sich besonders bei den Versuchen mit eingeschaltetem Magnetfeld, dass wegen der Druckablesung die Temperatur während des Versuchs nicht mehr als 1·2° variieren darf.

Der Magnet war so angebracht, dass zwischen seinen abgeflachten Polschuhen, deren Durchmesser 52 mm betrug und deren Abstand auf 11 mm eingestellt war, das Reaktionsgefäss gerade Platz fand.

Durch Eichung mit einer Wismutspirale war befriedigende Homogenität und schnelle Einstellung des Feldes festgestellt worden.

Bei Anlegung von 440 Volt konnte die Feldstärke durch einen Vorschaltwiderstand von 11400 bis 16000 Gauss variiert werden.

Eine zweckmässige Kühlung des Magneten machte zunächst grosse Schwierigkeiten. Während einer Eichung genügte wohl über kurze Zeiten ein starker Ventilator zur Kühlung. Jedoch über längere Zeiten (bis 15 Minuten) musste eine andere Art der Kühlung angewandt werden. Am besten erwies sich letzten Endes eine Wasserkühlung mit Bleischlangen. Eisenkerne und Windungen wurden besonders gekühlt und das Reaktionsgefäss gegen Wärme gut abgeschirmt. Auch war darauf zu sehen, dass nicht etwa warme Luft die äussere Büchse und ihre Verbindung mit der Apparatur umspülte und so Druckzunahme des eventuellen Gegendruckes eintrat.

Trotzdem war es nicht zu vermeiden, dass bei voller Stromstärke und über lange Zeiten die starken Eisenkerne selbst warm wurden und dadurch die Gase im Reaktionsgefäss sich ausdehnten. Wie die Versuche zeigen, wurde deshalb im allgemeinen über kürzere Zeiten die volle Feldwirkung angewendet und über lange Zeiten mit dem Vorschaltwiderstand gearbeitet.

Die Feldstärken wurden dabei variiert zwischen 11400 Gauss (3·9 Amp.), 14750 Gauss (6·0 Amp.) und 16000 Gauss (6·7 Amp.).

In den folgenden Tabellen sind die drei verwandten Feldstärken wie folgt bezeichnet: 11400^{+}, 14750^{++}, 16000^{+++}.

IV. Die Versuchsergebnisse.

Der Reaktionsverlauf ist von BODENSTEIN[1]) und seinen Mitarbeitern über ein weites Gebiet bis hinunter zu 30 mm Quecksilberdruck festgelegt worden. Es hatte sich gezeigt, dass die Umsetzung streng nach dem Gesetz der dritten Ordnung

$$\frac{d_x}{d_t} = k \cdot [NO]^2 \cdot [O_2]$$

verläuft, ohne Beeinflussung durch etwa zugesetztes NO_2 oder durch Wasserdampf usw. Es musste zunächst nachgeprüft werden, ob das Gesetz der dritten Ordnung auch bis herunter zu den hier verwandten niederen Drucken gültig ist.

Da die Druckabnahme nicht nur der Bildung von NO_2 entspricht, sondern auch durch N_2O_4-Bildung mit veranlasst wird, konnte zur Berechnung der Versuche nicht ohne weiteres die beobachtete Druckabnahme verwandt werden. Bei geringen Drucken sind nun die Kondensationsbeträge

$$2\,NO_2 = N_2O_4$$

sicher ausserordentlich klein. Sie wurden in der von BODENSTEIN[2]) gefundenen Gleichgewichtskonstanten für den Tetroxydzerfall bei $T = 293°$ bis $294°$ berechnet:

$$k_p = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}; \quad k = 0{\cdot}09995\ ^{3)}.$$

Wurden diese Werte für die N_2O_4-Kondensation in Rechnung gesetzt, so ergab sich, dass erst bei höheren NO_2-Drucken der Absolutwert der Reaktionskonstanten merklich beeinflusst wurde. Als Beispiel zeigen wir eine Reaktion bei verhältnismässig hohem Gesamtdruck. Die Konstanten sind mit und ohne Einbeziehung des N_2O_4-Gleichgewichts berechnet (Tabelle 1 und 2) und dann beide gegenübergestellt (Tabelle 3).

In den folgenden Tabellen bedeutet: t die Zeit in Minuten zwischen zwei Ablesungen, Δp in T die in Skalenteilen abgelesene Druckänderung, Δp in mm $\cdot 10^{-2}$ die umgerechneten Drucke. Die Umrechnung erfolgte aus der Eichgeraden, deren Neigung in den verschiedenen Druckgebieten durch den Faktor f gekennzeichnet ist.

---

[1]) MAX BODENSTEIN und F. BOES, Z. physikal. Chem. **100**, 79. 1921. [2]) Vgl. auch NATHANSON, WIED. Ann. Phys. **24**, 454. 1885. **27**, 606. 1886. SCHREBER, Z. physikal. Chem. **24**, 651. 1897. BODENSTEIN und CATAJAMA, Z. physikal. Chem. **69**, 26. 1908. [3]) Näheres siehe Dissertation KLINGLER, Berlin 1929.

Versuch 1.

$$\text{Reaktion: } [O_2] = 250\ T = \frac{200}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[NO] = 405\ T = \frac{358}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 5·58 mm (Reaktion mit O_2-Überschuss).

Tabelle 1.

(Konstante berechnet ohne Berücksichtigung des Gleichgewichts $2\ NO_2 = N_2O_4$.)

Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	358·0	200·0	—
3	8·9	0·98	8·72	5·81	349·3	195·6	2·45
3	8·7	0·98	8·53	5·68	332·0	187·0	2·75
3	7·5	0·98	7·35	4·90	316·1	179·9	2·72
3	7·0	0·98	6·86	4·57	301·9	171·9	2·91
3	6·0	0·98	5·88	3·92	289·2	165·6	2·83
3	5·5	0·98	5·39	3·52	277·9	159·9	2·69
3	5·5	0·97	5·33	3·55	267·2	154·6	3·20
3	4·5	0·97	4·36	2·91	257·5	149·8	2·91
3	4·0	0·97	3·88	2·58	249·3	145·6	2·87
3	3·7	0·97	3·59	2·39	241·8	141·9	2·86
10	10·5	0·97	10·18	2·03	228·0	135·0	2·88
10	8·5	0·97	8·25	1·65	209·6	125·8	3·00
10	7·5	0·95	7·12	1·42	194·2	118·1	3·19
10	6·0	0·95	5·50	1·10	181·6	111·8	3·01
10	5·4	0·95	5·12	1·02	171·0	106·5	3·25
10	4·5	0·95	4·27	0·854	161·6	101·8	3·19
30	10·0	0·95	9·50	0·633	147·8	95·0	3·04
30	7·3	0·95	6·93	0·463	131·4	86·7	3·10
30	5·4	0·95	5·89	0·393	118·6	80·3	3·52
30	4·5	0·95	5·22	0·384	107·5	74·7	3·30
							Mittel: 3·01

Tabelle 2.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$ korr	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	—	358·0	200·0	—
3	8·9	0·98	8·72	8·70	5·80	349·3	195·6	2·44
3	8·7	0·98	8·53	8·47	5·64	332·1	187·0	2·74
3	7·5	0·98	7·35	7·27	4·84	316·4	179·2	2·70
3	7·0	0·98	6·86	6·76	4·51	302·4	172·2	2·87
3	6·0	0·98	5·88	5·77	3·84	289·8	165·9	2·74
3	5·5	0·98	5·39	5·26	3·51	278·8	160·4	2·83
3	5·5	0·97	5·33	5·20	3·47	268·3	155·2	3·12
3	4·5	0·97	4·36	4·25	2·83	258·8	150·4	2·80
3	4·0	0·97	3·88	3·77	2·51	250·8	146·4	2·67
3	3·7	0·97	3·59	3·48	2·32	243·6	142·8	2·73

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$ korr.	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
10	10·5	0·97	10·18	9·84	1·97	230·3	136·1	2·74
10	8·5	0·97	8·25	7·93	1·58	212·5	127·3	3·09
10	7·5	0·95	7·12	6·81	1·36	197·8	119·9	2·89
10	6·0	0·95	5·50	5·24	1·05	185·7	113·8	2·67
10	5·4	0·95	5·13	4·88	0·97	175·6	108·8	2·88
10	4·5	0·95	4·27	4·05	0·81	166·7	104·3	2·79
30	10·0	0·95	9·50	9·00	0·60	153·6	97·8	2·60
30	7·3	0·95	6·93	6·81	0·44	137·8	89·9	2·60
30	6·2	0·95	5·89	5·51	0·37	125·5	83·7	2·78
30	5·5	0·95	5·22	4·90	0·33	114·8	78·5	3·13
								Mittel: 2·81

Tabelle 3.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$	$[NO_2]$ (scheinb.)	$[N_2O_4]$	Δp in mm $\cdot 10^{-2}$ korr.	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$ Mittel	$[O_2]$ Mittel	$K \cdot 10^4$ korr.	$K \cdot 10^4$ unkorr.
0	—	—	—	—	—	—	—	358·0	200·0	—	—
3	8·9	0·89	8·72	17·44	$4{\cdot}086 \cdot 10^{-4}$	8·70	5·80	349·3	195·6	2·44	2·45
3	8·7	0·89	8·53	34·50	$1{\cdot}688 \cdot 10^{-3}$	8·47	5·64	332·1	187·0	2·74	2·75
3	7·5	0·89	7·35	49·20	$3{\cdot}191 \cdot 10^{-3}$	7·27	4·84	316·4	179·2	2·70	2·72
3	7·0	0·89	6·86	62·92	$5{\cdot}219 \cdot 10^{-3}$	6·76	4·51	302·4	172·2	2·87	2·91
3	6·0	0·89	5·88	74·68	$7{\cdot}344 \cdot 10^{-3}$	5·77	3·84	389·8	165·9	2·74	2·83
3	5·5	0·89	5·39	85·46	$9{\cdot}608 \cdot 10^{-3}$	5·26	3·51	278·8	160·4	2·83	2·69
3	5·5	0·97	5·33	96·12	$1{\cdot}216 \cdot 10^{-2}$	5·20	3·47	268·3	155·2	3·12	3·20
3	4.5	0·97	4·36	104·84	$1{\cdot}451 \cdot 10^{-2}$	4·25	2·83	258·8	150·4	2·80	2·91
3	4·0	0·97	3·88	112·60	$1.670 \cdot 10^{-2}$	3·77	2·51	250·8	146·4	2·67	2·87
3	3·7	0·97	3·59	119·78	$1{\cdot}889 \cdot 10^{-2}$	3·48	2·32	243·6	142·8	2·73	2·86
10	10·5	0·97	10·18	140·14	$2{\cdot}585 \cdot 10^{-2}$	9·84	1·97	230·3	136·1	2·24	2·88
10	8·5	0·97	8·25	156·64	$3{\cdot}230 \cdot 10^{-2}$	7·93	1·58	212·5	127·3	3·09	3·00
10	7·5	0·95	7·12	170·88	$3{\cdot}845 \cdot 10^{-2}$	6·81	1·36	197·8	119·9	2·89	3·19
10	6·0	0·95	5.50	181·88	$4{\cdot}355 \cdot 10^{-2}$	5·24	1·05	185·7	113·8	2·67	3·01
10	5·4	0·95	5·13	192·14	$4{\cdot}861 \cdot 10^{-2}$	4·88	0·976	175·6	108·8	2·88	3·25
10	4·5	0·95	4·27	200·68	$5{\cdot}302 \cdot 10^{-2}$	4·05	0·810	166·7	104·3	2·79	3·19
30	10·0	0·95	9·50	219·68	$6{\cdot}353 \cdot 10^{-2}$	9·00	0·600	153·6	97·8	2·60	3·04
30	7·3	0·95	6·93	233·54	$7{\cdot}181 \cdot 10^{-2}$	6·81	0·441	137·8	89·9	2·60	3·10
30	6·2	0·95	5·89	245·32	$7{\cdot}825 \cdot 10^{-2}$	5·51	0·367	125·5	83·7	2·78	3·51
30	5·5	0·95	5·22	255·76	$8{\cdot}590 \cdot 10^{-2}$	4·90	0·326	114·8	78·5	3·13	3·30
									Mittel:	2·81	3·01

Die Gegenüberstellung der Konstanten, die ohne Berücksichtigung des N_2O_4-Gleichgewichts errechnet sind, mit den wirklichen Konstanten zeigt, dass oberhalb eines NO_2-Druckes von 1·5 mm die Abweichungen allmählich aus der Fehlergrenze fallen.

Wie wir in der Folge sehen werden, ist die Versuchsgenauigkeit gegeben durch ein Schwanken der Konstanten zwischen 2·7 und 3·2

im Mittel. Jedenfalls sind die kleinen Fehlerquellen, die, wie oben erwähnt, in der Ablesung aus der Eichkurve bedingt sind, weit grösser als die Kondensation, welche die N_2O_4-Bildung bewirkt.

Deshalb wurden die Berechnungen so durchgeführt, dass bei Reaktionen, die bis zu einem NO_2-Druck von kleiner als 1·5 mm verfolgt waren, das N_2O_4-Gleichgewicht nicht berücksichtigt wurde. In den anderen Fällen und im besonderen für die Reaktionen mit NO_2-Überschuss ist das Gleichgewicht eingerechnet.

Es folgen nun die Versuchsergebnisse, und zwar geordnet nach fallenden Gesamtdrucken.

Die Versuche sind ausgeführt mit und ohne Magnetfeld; mit NO-, O_2- und NO_2-Überschuss.

Versuch 2.

$$\text{Reaktion: } [O_2] = 219{\cdot}5 \; T = \frac{170}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[NO] = 385{\cdot}0 \; T = \frac{338}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 5·08 mm (Reaktion mit geringem O_2-Überschuss).

Tabelle 4.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	338·0	170·0	—
3	7·3	0·98	7·15	4·77	330·8	166·4	2·62
3	6·7	0·98	6·56	4·37	317·1	154·6	2·78
3	6·2	0·98	6·07	4·03	304·5	153·2	2·84
3	5·3	0·98	5·15	3·43	293·3	147·6	2·70
3	4·5	0·98	4·42	2·94	283·7	142·8	2·55
3	4·0	0·98	3·92	2·61	275·4	138·7	2·49
3	3·9	0·98	3·82	2·54	267·6	134·8	2·65
3	3·6	0·98	3·53	2·35	260·3	131·1	2·66
3	3·3	0·98	3·23	2·15	253·5	127·7	2·69
3	3·0	0·98	2·94	1·96	247·4	124·7	2·60
10	9·5	0·97	9·3	1·86	235·1	118·6	2·86
10	7·5	0·97	7·3	1·46	218·5	110·3	2·66
10	6·4	0·97	6·3	1·26	204·9	103·5	2·91
10	5·6	0·97	5·4	1·08	193·2	97·6	2·97
10	4·7	0·97	4·5	0·91	183·3	92·6	2·93
10	3·6	0·97	3·49	0·698	175·2	88·6	2·57
20	7·0	0·97	6·8	0·680	164·9	83·5	2·99
20	5·2	0·97	5·05	0·502	153·1	77·5	2·76
20	4·8	0·97	4·65	0·465	143·4	72·7	3·12

Mittel: 2·75

Versuch 3.

Reaktion: $[NO] = 351\ T = \frac{305}{100}$ mm, comp. $[O_2] = 199\ T = \frac{151}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 4·56 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 5.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	305·0	151·00	—
	3	7·3	0·80	5·84	3·89	299·2	148·08	2·94
	3	6·7	0·80	5·36	3·57	287·9	142·48	3·02
	3	6·0	0·80	4·80	3·20	277·8	137·40	3·02
+++	3	5·4	0·80	4·32	2·88	268·7	132·84	3·05
	3	5·0	0·80	4·00	2·66	260·40	128·7	2·94
	3	4·5	0·80	3·60	2·40	252·8	124·9	3·00
	3	4·2	0·75	3·125	2·08	246·0	121·5	2·83
	3	4·0	0·75	3·00	2·00	239·9	118·4	2·95
+++	3	3·5	0·75	2·625	1·75	234·3	115·6	2·77
	3	4·0	0·75	3·00	2·00	228·7	112·8	3·38
	5	4·9	0·75	3·68	1·45	221·98	109·5	2·53
+++	5	4·5	0·75	3·37	1·35	214·9	105·9	2·76
	5	4·3	0·75	3·22	1·29	208·3	102·6	2·98

Mittel: 2·93

Versuch 4.

Reaktion: $[NO] = 350\ T = \frac{303}{100}$ mm, comp. $[O_2] = 198\ T = \frac{150}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 4·53 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 6.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	303·00	150·00	—
	3	7·5	0·80	6·00	4·00	297·0	147·0	3·09
	3	7·0	0·80	5·60	3·73	285·4	141·2	3·25
+++	3	6·0	0·80	4·80	3·20	275·0	136·0	3·10
	3	5·6	0·80	4·48	2·99	265·7	131·36	3·23
	3	5·1	0·80	4·08	2·72	257·16	127·08	3·24
+++	3	4·7	0·80	3·76	2·50	249·3	123·16	3·27
	3	4·4	0·75	3·30	2·20	242·26	119·63	3·12
	3	4·2	0·75	3·14	2·09	235·82	116·41	3·23
	3	3·8	0·75	2·85	1·90	229·83	113·41	3·19
	3	3·6	0·75	2·70	1·80	224·28	110·64	3·26
	5	5·5	0·75	4·12	1·65	217·46	107·23	3·28
	5	5·0	0·75	3·75	1·50	209·59	103·29	3·31
+++	5	4·3	0·75	3·22	1·28	202·62	99·81	3·12
	5	4·1	0·75	3·07	1·23	196·3	96·66	3·30
	5 5	} 6·9	0·75	5·17	1·03	188·09	92·54	3·16

Mittel: 3·21

Versuch 5.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 347\ T = \frac{300}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = 201\ T = \frac{153}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4·53 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 7.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	300·00	153·00	—
3	7·5	0·80	6·00	4·00	294·0	150·0	3·07
3	6·7	0·80	5·36	3·57	282·6	144·3	3·33
3	6·0	0·80	4·80	3·20	272·5	139·2	3·09
3	5·7	0·80	4·56	3·04	263·1	134·6	3·27
3	5·4	0·80	4·32	2·88	254·2	130·1	3·42
3	4·7	0·80	3·76	2·506	246·2	126·08	3·29
3	4·5	0·75	3·37	2·246	239·0	122·5	3·23
3	4·1	0·75	3·08	2·053	232·6	119·3	3·18
3	3·8	0·75	2·85	1·90	226·6	116·3	3·17
3	3·4	0·75	2·55	1·70	221·2	113·6	3·06
3	3·0	0·75	2·25	1·50	216·4	111·25	2·88
3	3·0	0·75	2·25	1·50	211·9	108·97	3·06
3	2·8	0·75	2·10	1·40	207·6	106·8	2·98
3	2·6	0·75	1·95	1·30	203·5	104·8	2·99
3	2·6	0·75	1·95	1·30	199·6	102·8	3·14
6	4·4	0·75	3·30	1·10	194·4	100·2	2·93
9	6·2	0·75	4·65	1·03	186·4	96·2	3·10
5	3·6	0·75	2·70	1·08	179·1	92·5	3·60
5	2·7	0·75	2·02	0·808	174·4	90·2	3·38
5	2·7	0·75	2·02	0·808	170·5	88·2	3·16
5	2·5	0·75	1·875	0·750	166·4	86·2	3·16
5	2·3	0·75	1·725	0·690	162·8	84·4	3·26
5	2·5	0·75	1·725	0·750	159·6	82·8	2·82
							Mittel: 3·15

Versuch 6.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 347\quad T = \frac{300}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = 198{\cdot}5\ T = \frac{150}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4·50 mm (Reaktion mit genau äquivalenten Mengen).

Tabelle 8.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	300·00	150·00	—
	3	7·5	0·80	6·00	4·00	294·0	147·0	3·14
	3	6·5	0·80	5·20	3·47	282·8	141·4	3·07
	3	6·0	0·80	4·80	3·20	272·8	136·4	3·15
	3	6·0	0·80	4·80	3·20	263·2	131·6	3·52
	3	5·0	0·80	4·00	2·66	254·4	127·2	3·12
+++	3	4·5	0·80	3·60	2·40	246·8	123·4	3·20
	3	4·5	0·75	3·375	2·25	239·8	119·9	3·26
	3	4·1	0·75	3·075	2·05	233·4	116·7	3·23
	3	3·9	0·75	2·92	1·95	227·4	113·7	3·30
	3	3·7	0·75	2·775	1·85	221·7	110·8	3·35
	5	5·4	0·75	4·05	1·62	214·9	107·4	3·30
+++	5	4·9	0·75	3·675	1·47	207·1	103·6	3·29
	5	4·5	0·75	3·375	1·35	200·1	100·04	3·37
	5	4·0	0·75	3·00	1·20	193·7	96·9	3·29
++	10	7·2	0·75	5·32	1·06	185·4	92·7	3·34

Mittel: 3·26

Versuch 7.

$$\text{Reaktion: } [O_2] = 188\ T = \frac{141}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[NO] = 324\ T = \frac{275}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 4·16 mm (etwas O_2-Überschuss).

Tabelle 9.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	275·00	141·00	—
	3	4·55	0·97	4·4	2·93	270·60	138·80	2·87
	3	4·45	0·97	4·3	2·866	261·90	134·45	3·10
	3	4·0	0·97	3·88	2·585	253·72	130·26	3·10
	3	3·7	0·97	3·58	2·385	246·26	126·63	3·09
	3	3·4	0·97	3·30	2·20	239·38	123·19	3·12
++	15	14·6	0·94	13·70	1·825	222·38	114·69	3·22
	15	10·9	0·94	10·23	1·364	198·45	102·72	3·35
	15	7·2	0·94	6·76	0·901	181·46	94·23	2·91
	15	6·0	0·94	5·64	0·752	169·06	88·03	2·99
	15	4·9	0·94	4·60	0·613	158·82	82·91	2·91

Mittel: 3·06

Versuch 8.

Reaktion: $[O_2] = 187{\cdot}2\ T = \frac{140}{100}$ mm, comp. $[NO] = 322{\cdot}0\ T = \frac{274}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 4·14 mm (etwas O_2-Überschuss).

Tabelle 10.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	274·00	140·00	—
3	4·2	0·97	4·07	2·71	269·93	137·96	2·69
3	4·6	0·97	4·46	2·97	261·40	133·70	3·26
3	3·7	0·97	3·58	2·38	253·36	129·68	2·87
3	3·5	0·97	3·39	2·26	246·39	126·19	2·96
3	3·0	0·97	2·91	1·94	240·09	123·04	2·74
5	5·1	0·97	4·94	1·97	232·24	119·12	3·08
5	4·5	0·97	4·36	1·74	222·94	114·47	3·06
5	4·0	0·97	3·88	1·55	214·70	110·35	3·04
15	10·0	0·97	9·70	1·29	201·62	103·56	3·07
15	8·0	0·97	7·76	1·03	183·66	94·88	3·20
15	6·2	0·97	6·01	0·800	169·89	87·94	3·15
15	5·4	0·94	5·07	0·670	158·81	82·40	3·26
15	4·6	0·94	4·32	0·576	149·42	77·71	3·13
15	4·0	0·94	3·76	0·501	141·34	73·67	3·42
30	4·2	0·94	3·95	0·263	133·63	69·81	2·12
15	2·9	0·94	2·73	0·364	126·95	66·47	3·30
15	2·0	0·94	1·88	0·250	121·59	63·79	2·80
90	10·0	0·94	9·40	0·310	109·56	57·78	3·09

Mittel: 3·01

Versuch 9.

Reaktion: $[O_2] = 188\ T = \frac{140}{100}$ mm, comp. $[NO] = 322\ T = \frac{273}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 4·13 mm (etwas O_2-Überschuss).

Tabelle 11.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	273·00	140·00	—
3	4·15	0·97	4·03	2·69	268·97	137·98	2·69
3	4·00	0·97	3·88	2·59	261·06	134·03	2·80
3	3·50	0·97	3·40	2·266	253·78	130·39	2·71
3	3·30	0·97	3·20	2·133	247·18	127·09	2·75
3	2·80	0·97	2·91	1·94	241·07	124·03	2·70
15	12·40	0·97	12·12	1·616	226·04	116·52	2·72
15	9·10	0·97	8·83	1·177	205·09	106·04	2·65
15	7·10	0·97	7·03	0·937	189·23	98·11	2·68
60	18·00	0·97	17·50	0·583	164·70	85·85	2·50
60	11·30	0·95	10·90	0·363	136·30	71·65	2·73
30	4·50	0·95	4·27	0·285	121·13	64·06	3·03

Mittel: 2·72

Versuch 10.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 250\cdot0\ T = \frac{200}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[O_2] = 138\cdot5\ T = \frac{102}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 3·02 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 12.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	200·0	102·0	—
15	8·8	0·85	7·48	0·997	192·5	98·26	2·75
15	8·4	0·80	6·72	0·896	178·3	91·16	3·09
15	6·6	0·75	4·95	0·660	166·65	85·32	2·80
15	5·6	0·75	4·20	0·560	157·50	80·75	2·80
30	9·1	0·75	6·82	0·455	146·47	75·24	2·82
30	7·0	0·75	5·25	0·350	134·40	69·20	2·82
30	5·8	0·75	4·35	0·290	124·80	64·40	2·88
45	7·4	0·75	5·55	0·246	114·90	59·45	3·13
45	6·0	0·75	4·50	0·200	104·85	54·42	3·33
45	3·6	0·75	2·70	0·120	97·65	50·82	2·41
							Mittel: 2·88

Versuch 11.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 276\ T = \frac{226}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[O_2] = 98\ T = \frac{72}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 2·98 mm (Reaktion mit starkem NO-Überschuss).

Tabelle 13.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	226·0	72·0	—
15	8·7	0·75	6·52	0·869	219·48	68·74	2·63
15	7·7	0·75	5·77	0·769	207·19	62·59	2·86
15	6·8	0·75	5·10	0·680	196·32	57·66	3·08
15	5·2	0·75	3·90	0·520	187·32	52·16	2·82
30	8·6	0·75	6·45	0·430	176·97	47·48	2·88
30	6·4	0·75	4·80	0·320	165·72	41·86	2·78
30	5·3	0·75	3·97	0·264/5	156·95	37·47	2·85
60	8·4	0·75	6·50	0·216	146·48	32·24	3·13
30	3·1	0·75	2·32	0·154	137·66	27·83	2·91
75	5·5	0·75	4·12	0·109	131·22	24·61	2·56
							Mittel: 2·85

Versuch 12.

Reaktion: $[O_2] = 112\ T = 0{\cdot}81$ mm
$[NO] = 212\ T = 2{\cdot}00$ „ } ohne Kompensation!

Gesamtdruck: 2·81 mm (Reaktion mit *NO*-Überschuss).

Tabelle 14.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	200·00	81·00	—
10	4·5	0·97	4·4	0·880	195·6	78·80	2·82
10	4·5	0·97	4·3	0·860	186·9	74·45	3·30
15	5·0	0·97	4·85	0·646	177·75	69·87	2·93
15	4·1	0·97	3·98	0·530	168·92	65·46	2·92
30	5·9	0·97	5·72	0·381	159·2	60·61	2·56
90	13·2	0·97	12·80	0·284	140·7	51·35	2·79
60	6·0	0·97	5·82	0·194	122·08	42·04	3·11

Mittel: 2·92

Versuch 13.

Reaktion: $[O_2] = 136\ T = \frac{101}{100}$ mm, comp.

$[NO] = 216\ T = \frac{168}{100}$ mm.

Gesamtdruck: 1·68 mm (Reaktion mit etwas O_2-Überschuss).

Tabelle 15.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	168·00	101·00	—
15	6·2	0·94	5·828	0·777	162·17	98·08	3·02
15	5·5	0·90	4·95	0·660	151·39	92·69	3·13
15	4·4	0·90	3·96	0·528	142·48	88·24	2·95
15	3·9	0·90	3·51	0·468	135·01	84·50	3·05
30	6·8	0·85	5·78	0·385	125·72	79·86	3·05
30	5·0	0·85	4·25	0·283	115·69	74·84	2·80
30	4·0	0·85	3·40	0·226	108·04	71·02	2·72
60	7·0	0·85	5·95	0·198	98·69	66·34	3·14
90	7·0	0·85	5·95	0·132	86·79	60·39	2·90
30	2·0	0·80	1·60	0·106	79·24	56·62	3·01

Mittel: 2·97

Versuch 14.

$$\text{Reaktion: } [O_2] \;= 136 \; T = \frac{101}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[NO] = 211 \; T = \frac{163}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 2·64 mm (Reaktion mit O_2-Überschuss).

Tabelle 16.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	163·00	101·00	—
15	6·0	0·90	5·4	0·720	157·6	98·30	2·95
15	5·0	0·90	4·5	0·600	147·7	93·35	2·95
15	4·8	0·90	4·32	0·576	138·88	88·94	3·34
15	4·0	0·90	3·60	0·480	130·96	84·98	3·15
30	6·4	0·85	5·44	0·362	121·92	80·46	3·01
30	5·0	0·85	4·25	0·283	112·23	75·61	2·88
60	7·8	0·80	6·04	0·201	101·94	70·47	2·75
150	13·0	0·80	10·40	0·138	85·50	62·25	3·03
30	1·8	0·75	1·35	0·090	73·75	56·37	2·94

Mittel: 3·01

Versuch 15.

$$\text{Reaktion: } [O_2] \;= 116 \; T = \frac{85}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[NO] = 184 \; T = \frac{134}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 2·19 mm (Reaktion mit O_2-Überschuss).

Tabelle 17.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	134·00	85·00	—
	15	3·2	0·90	2·88	0·384	131·12	83·56	2·69
	15	3·1	0·85	2·63	0·350	125·61	80·80	2·83
	30	5·8	0·80	4·64	0·309	118·34	77·17	2·85
	15	2·5	0·80	2·00	0·266	111·70	73·85	2·89
	15	2·5	0·80	2·00	0·266	107·70	71·85	3·20
+++	15	2·2	0·80	1·76	0·234/5	103·94	69·97	3·08
	15	2·0	0·80	1·60	0·213	100·58	68·29	3·09

Mittel: 2·94

Versuch 16.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 188\ T = \frac{140}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[O_2] = 104\ T = \frac{76}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 2·16 mm (Reaktion mit äquivalenten Mengen).

Tabelle 18.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	—	140·00	76·00	—
	15	3·8	0·75	2·85	3·80	137·15	74·6	2·70
	15	3·5	0·75	2·62	3·50	131·70	71·8	2·82
	15	3·2	0·75	2·40	3·20	126·70	69·3	2·88
+	15	3·0	0·75	2·25	3·00	122·01	67·0	2·94
	15	2·8	0·75	2·12	2·70	117·74	64·87	3·00
	15	2·6	0·75	1·95	2·60	113·80	62·90	3·17
	15	2·4	0·75	1·80	2·40	110·02	61·00	3·24
	15	2·2	0·75	1·65	2·20	106·60	59·30	3·54
	15	2·0	0·75	1·50	2·00	103·40	57·70	3·23
+	15	1·8	0·75	1·35	1·80	100·60	56·27	3·16
	15	1·6	0·75	1·20	1·60	98·02	55·00	3·02
	15	1·5	0·75	1·125	1·50	95·70	53·83	3·06

Mittel: 3·06

Versuch 17.

$$\text{Reaktion: } [NO] = 178{\cdot}0\quad T = \frac{132}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[O_2] = 96{\cdot}60\ T = \frac{70}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 2·02 mm (Reaktion mit etwas O_2-Überschuss).

Tabelle 19.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	—	132·00	70·00	—
15	3·7	0·75	2·77	0·370	129·27	68·61	3·24
15	3·0	0·75	2·25	0·300	124·30	66·10	2·94
30	5·0	0·75	3·75	0·250	118·30	63·10	2·84
60	8·5	0·75	6·37	0·212	108·18	58·04	3·12
75	6·7	0·75	5·02	0·134	96·79	52·35	2·73
60	4·8	0·75	3·60	0·120	88·17	48·04	3·21
75	4·7	0·75	3·52	0·0939	81·05	44·48	3·19

Mittel: 3·03

Versuch 18.

Reaktion: $[NO_2] = 1{\cdot}52$ mm, comp.

$$[NO] = 350\ T = \frac{315}{100}\ \text{comp.}$$

$$[O_2] = 180\ T = \frac{150}{100}\ \text{comp.}$$

Gesamtdruck: 6·17 mm (Reaktion mit starkem NO_2-Überschuss).

Tabelle 20.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	Δp_{korr}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	152·00	$3{\cdot}042 \cdot 10^{-2}$	—	—	315·00	150·00	—
	3	7·6	0·85	6·46	164·92	$3{\cdot}580 \cdot 10^{-2}$	6·19	4·12	308·81	146·90	2·92
	3	7·3	0·80	5·84	176·60	$4{\cdot}106 \cdot 10^{-2}$	5·58	3·72	297·04	141·02	3·00
	3	7·0	0·80	5·60	187·80	$4{\cdot}644 \cdot 10^{-2}$	5·33	3·55	286·13	135·56	3·23
	3	6·5	0·80	5·20	198·20	$5{\cdot}172 \cdot 10^{-2}$	4·94	3·26	275·86	130·43	3·32
+++	3	6·0	0·75	4·50	207·20	$5{\cdot}653 \cdot 10^{-2}$	4·29	2·87	266·66	125·83	3·15
	3	5·5	0·75	4·12	215·40	$6{\cdot}110 \cdot 10^{-2}$	3·89	2·59	258·51	121·75	3·18
	3	5·0	0·75	3·75	222·94	$6{\cdot}544 \cdot 10^{-2}$	3·52	2·34	251·10	118·05	3·15
+++	3	4·6	0·75	3·45	229·84	$6{\cdot}954 \cdot 10^{-2}$	3·25	2·16	244·33	114·66	3·15
	3	4·2	0·75	3·15	246·14	$7{\cdot}342 \cdot 10^{-2}$	2·95	1·96	238·13	111·56	3·11
	3	4·0	0·75	3·00	242·14	$7{\cdot}719 \cdot 10^{-2}$	2·81	1·87	232·37	108·68	3·18
	5	6·4	0·75	4·80	236·94	$8{\cdot}029 \cdot 10^{-2}$	4·64	1·85	224·9	104·90	3·49′
+++	5	6·0	0·75	4·50	251·44	$8{\cdot}323 \cdot 10^{-2}$	4·35	1·76	215·9	100·5	3·75′
	5	5·3	0·75	3·98	255·42	$8{\cdot}588 \cdot 10^{-2}$	3·85	1·54	207·7	96·4	3·67′
	5	4·2	0·75	3·15	258·57	$8{\cdot}803 \cdot 10^{-2}$	3·04	1·21	200·8	92·9	3·22
	5	3·8	0·75	2·85	261·42	$9{\cdot}002 \cdot 10^{-2}$	2·75	1·10	195·0	90·07	3·21
	5	3·0	0·75	2·25	263·67	$9{\cdot}163 \cdot 10^{-2}$	2·17	0·870	190·1	87·7	2·75′
++	10	5·7	0·75	4·28	272·23	$9{\cdot}757 \cdot 10^{-2}$	3·98	0·796	183·97	84·5	2·78′
	10	5·3	0·75	3·98	280·19	$1{\cdot}035 \cdot 10^{-1}$	3·68	0·736	176·31	80·7	2·95

Mittel: 3·17

Versuch 19.

Reaktion: $[NO_2] = 1{\cdot}80$ mm, comp.

$$[NO] = \frac{2{\cdot}05}{100}\ \text{mm, comp.}$$

$$[O_2] = \frac{1{\cdot}05}{100}\ \text{mm.}$$

Gesamtdruck: 4·90 mm (Reaktion mit NO_2-Überschuss).

Tabelle 21.

F	Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	Δp_{korr}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO_2]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
	0	—	—	—	180·00	4·265 · 10^{-2}	—	—	205·00	105·00	—
	5	4·5	0·75	3·37	186·74	4·592 · 10^{-2}	3·21	1·284	201·79	103·39	3·06
	5	4·1	0·75	3·08	192·90	4·900 · 10^{-2}	2·93	1·172	195·65	100·37	3·06
	5	3·6	0·75	2·70	198·30	5·177 · 10^{-2}	2·56	1·024	190·16	97·58	2·90
+++	5	3·4	0·75	2·55	203·40	5·447 · 10^{-2}	2·42	0·968	185·18	95·09	2·98
	10	6·0	0·75	4·50	212·40	5·940 · 10^{-2}	4·25	0·850	178·51	91·75	2·93
	5	2·9	0·75	2·175	216·75	6·185 · 10^{-2}	2·05	0·820	172·21	88·60	3·13
+++	5	2·5	0·75	1·875	220·50	6·401 · 10^{-2}	1·767	0·706	168·39	86·69	2·87
	5	2·3	0·75	1·725	223·95	6·603 · 10^{-2}	1·624	0·649	165·00	85·00	2·81
+++	5	2·1	0·75	1·575	227·10	6·790 · 10^{-2}	1·482	0·592	161·90	83·45	2·71
	50	19·00	0·75	14·250	255·60	8·600 · 10^{-2}	13·345	0·533	147·07	76·03	3·25
										Mittel:	2·97

Versuch 20.

Reaktion: $[NO_2] = 1{\cdot}07$ mm, comp.

$$[NO] = \frac{2{\cdot}04}{100} \text{ mm, comp.}$$

$$[O_2] = \frac{96}{100} \text{ mm.}$$

Gesamtdruck: 4·07 mm (Reaktion mit geringem NO-Überschuss, starker NO_2-Überschuss).

Tabelle 22.

Δt	Δp in T	f	Δp in mm · 10^{-2}	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	Δp_{korr}	$\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t}$	$[NO]$	$[O_2]$	$K \cdot 10^4$
0	—	—	—	107·00	1·5108 · 10^{-2}	—	—	204·00	96·00	—
15	10·8	0·75	8·1	123·20	1·999 · 10^{-2}	7·9	1·052	196·1	92·05	2·97
15	8·7	0·75	6·52	136·24	2·444 · 10^{-2}	6·3	0·840	181·9	84·95	2·98
30	13·0	0·75	9·75	155·74	3·193 · 10^{-2}	9·376	0·625	166·2	77·11	2·93
30	9·2	0·75	6·90	169·54	3·784 · 10^{-2}	6·61	0·440	150·2	69·11	2·82
30	7·0	0·75	5·25	180·04	4·268 · 10^{-2}	5·01	0·330	138·6	63·30	2·76
45	7·8	0·75	5·85	191·74	4·840 · 10^{-2}	5·57	0·247	128·04	58·01	2·60
45	7·2	0·75	5·40	202·54	5·401 · 10^{-2}	5·12	0·227	117·35	52·67	3·15
									Mittel:	2·89

V. Erörterung der Versuchsergebnisse.

1. Die Versuche 1 bis 20 zeigen eindeutig, dass auch bei kleinen NO- und O_2-Konzentrationen die Reaktion $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$ mit aller Genauigkeit dem Gesetz der dritten Ordnung folgt:

$$\frac{d_x}{d_t} = k \cdot p \cdot [O_2] \cdot p^2 [NO].$$

2. Die Konstanten eines und desselben Versuchs zeigen gute Übereinstimmung. Nur in wenigen Fällen, wie z. B. in Versuch 18 (Tabelle 20) zeigen einige mit ′ bezeichnete Konstanten stärkere Abweichungen. Hier hatte die Membran kleine Hemmungen, die sich aber nachher wieder auslösen, was in den Konstanten jeweilig zum Ausdruck kommt. Der Mittelwert wird also nicht sonderlich beeinflusst.

3. Die Absolutbeträge der Mittelwerte der Konstanten von Versuch 1 bis 20 schwanken in den Grenzen 2·8 und $3{\cdot}3 \cdot 10^4$.

Die Umrechnung unserer Konstanten — die auf 1 mm Quecksilber als Konzentrationseinheit berechnet ist — auf 1 mm Bromnaphthalin als Konzentrationseinheit, wie sie Bodenstein angegeben hat, ergibt gute Übereinstimmung.

Bodenstein findet im Mittel für $k \cdot 10^5$ bei 0° 8·9, bei 30° 5·27, bei 60° 3·71, bei 90° 2·54. Dies ergibt für 21° C ungefähr $6{\cdot}5 \cdot 10^5$.

Das Mittel aus 20 Versuchen genommen ergibt bei uns

$$2{\cdot}998 \cdot 1{\cdot}8 \cdot 1{\cdot}09 \cdot 10^5 = 5{\cdot}9 \cdot 10^5.$$

Nehmen wir die obere Grenze, so ergibt sich $6{\cdot}45 \cdot 10^5$. Die höheren Konstantenwerte sind also in bester Übereinstimmung mit dem von Bodenstein gefundenen Wert. Der Mittelwert liegt noch innerhalb der Fehlergrenze.

4. Die Umsetzung verläuft, wie zu erwarten war, trimolekular, auch bei sehr weiten Änderungen der Konzentrationen von NO und O_2.

Es ist im allgemeinen darauf verzichtet worden, die Konzentrationen von NO und O_2 allzusehr zu variieren, da — wie schon oben erwähnt — in Druckgebieten gearbeitet wurde, in denen die Empfindlichkeit der Membran voll zur Geltung kam und so der Reaktionsverlauf möglichst einwandfrei beobachtet werden konnte.

Besonders für die Magnetfeldversuche wurde dagegen die NO_2-Konzentration weitgehend variiert; aber auch hier verläuft die Umsetzung absolut unabhängig von der jeweiligen NO_2-Konzentration.

5. Die Reaktionen wurden im allgemeinen verfolgt, solange wie in mässig grossen Zeiten noch erkennbare Druckabnahmen eintraten.

Der Gesamtdruck wurde in engen Grenzen bis herunter zu 1 mm geändert, so dass also die Verhältnisse von 6 bis 1 mm genau studiert wurden.

Einzelne Reaktionen wurden bis zum vollständigen Abreagieren verfolgt. Dabei stellte sich der Endpunkt der Reaktionen scheinbar bei 90 bis 92% Umsatz ein. Hier kam eine gewisse Fehlerquelle zur Geltung dadurch, dass die Zimmertemperatur in Tagen Schwankungen bis zu 4° aufwies. Die Versuche mit NO_2-Überschuss zeigen, dass dieses nicht hemmend wirkt.

Der Temperatureinfluss wurde dadurch ausgeschaltet, dass die Endablesung möglichst bei derselben Temperatur vorgenommen wurde wie zu Beginn der Reaktion.

6. Die Versuche im Magnetfeld zeigen keine Abweichung des Reaktionsverlaufs. Im Magnetfeld konnte nur solange die reine Reaktion verfolgt werden, als keine thermische Einwirkung (siehe oben) zu beobachten war. Bei starkem Feld über längere Zeiten wurde trotz bester Kühlung der Reaktionsverlauf beeinträchtigt. Deshalb konnte eine Reaktion nicht zu Ende geführt werden, doch zeigen die angeführten Versuche eindeutig, dass bei einer Feldstärke bis 16000 Gauss und Drucken zwischen 6 und 1 mm keine Abweichung von der normalen Druckänderung eintritt, die grösser ist als 0·8%.

Nur nach peinlichster Ausschaltung aller Fehlerquellen konnten die Magnetfeldversuche rein erhalten werden. Dann war kein Kundt-Effekt, weder bei NO, noch O_2, NO_2 oder während der Reaktion festzustellen, ebenso trat kein Mischungseffekt ein. Es war gleichgültig, ob die Gase sich im homogenen Feld mischten, ob NO oder O_2 zuerst eingelassen wurde oder erst gegen Ende der Reaktion — etwa über längere Zeit — das Feld angestellt wurde.

Die Durchführung dieser Arbeit wurde durch Gewährung von Mitteln von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht, der wir dafür zu herzlichem Dank verpflichtet sind.

Berlin, Physikal.-chem. Institut d. Universität.

Bemerkung über Gitterdimensionen und Phasenbereich der magnetkiesartigen Stoffe $Fe_x Sb_y$.

Von

Ivar Oftedal.

(Eingegangen am 13. 5. 29.)

Eine ältere vom Verfasser ausgeführte Messung der Gitterkonstanten eines Gliedes der ε-Phase im System Eisen—Antimon wird, indem inzwischen von anderer Seite her ein abweichendes Ergebnis veröffentlicht worden ist, an einem neu hergestellten Präparat wiederholt. Das alte Ergebnis wird hierdurch bestätigt. Eine Erklärung der somit nicht beseitigten Abweichungen wird versucht.

Verfasser hat in einer früheren Arbeit[1]) Kristallstruktur und Gitterdimensionen zweier Glieder der magnetkiesartigen Phase (ε-Phase) des Systems Eisen—Antimon bestimmt, und zwar lagen die beiden Glieder an je einer Grenze des Phasenbereichs. Hierdurch wurde nachgewiesen, dass das eisenreichere Glied die grössere Elementarzelle besitzt. Die genauen Daten wurden nach Präzisionsmessungen angegeben. Die beiden Glieder wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Wasserstoffstrom in den Verhältnissen $Fe_1:Sb_1$ bzw. $Fe_3:Sb_2$ dargestellt.

Soeben erschien eine Arbeit von Gunnar Hägg[2]), die sich unter anderem auch mit dieser Phase beschäftigt. Hägg hat ebenfalls Glieder an den beiden Grenzen des Phasenbereichs röntgenographisch untersucht. Er findet für die Gitterdimensionen des eisenärmeren Gliedes volle Übereinstimmung mit meinen Daten:

	c	a	$\frac{c}{a}$
Oftedal, loc. cit. . . .	5·130 Å	4·064 Å	1·262
Hägg, loc. cit.	5·127 Å	4·066 Å	1·261

[1]) Über einige Kristallstrukturen vom Typus $NiAs$ (Z. physikal. Chem. **128**, 135ff. 1927). [2]) X-Ray Studies on the Binary Systems of Iron with Nitrogen, Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth. Nova acta regiae societatis scientiarum upsaliensis, Ser. IV, Vol. 7, Nr. 1. 1929.

Betreffs des eisenreicheren Gliedes finden sich aber beträchtliche Abweichungen zwischen den beiden Bestimmungen:

	c	a	$\frac{c}{a}$
Oftedal, loc. cit. . . .	5·168 Å	4·123 Å	1·253
Hägg, loc. cit.	5·145 Å	4·106 Å	1·253

Diese Abweichungen, die viel grösser als die möglichen Messungsfehler sind, haben Hägg zur folgenden Bemerkung veranlasst (loc. cit., S. 77): „The present values must, however, be considered as more accurate, as they are mean of five measurements all of which agree very well.“ Hieraus könnte leicht der Schluss gezogen werden, dass meine Messungen in beträchtlichem Masse ungenau seien, bzw. dass ich viel zu enge Fehlergrenzen angegeben hätte. Die von mir angegebenen Fehlergrenzen (± 0·004 Å bzw. ± 0·003 Å) sind aber auf Grundlage meiner Tabelle 10 (loc. cit., S. 144) als wahrscheinliche Maximalwerte abgeschätzt, und es ist völlig ausgeschlossen, dass sie wesentlich zu eng angegeben sind. Im ungünstigsten Falle wären sie vielleicht mit einer Einheit der dritten Stelle zu erhöhen. Die betreffende Aufnahme enthält ja, wie bei allen Präzisionsmessungen aus diesem Institut, als Referenzlinien die Reflexe einer beigemischten Standardsubstanz (in diesem Falle Steinsalz), so dass grössere Messungsfehler — sogar bei ungenauer Kenntnis des Kameradurchmessers — unmöglich sind. Zur Kontrolle habe ich jetzt die Aufnahme neu ausgemessen und volle Übereinstimmung mit meinen alten Daten gefunden.

Zwecks noch weiterer Sicherstellung meiner Ergebnisse hatte Prof. Dr. V. M. Goldschmidt die grosse Liebenswürdigkeit, die Darstellung einer neuen Probe des betreffenden Stoffes sowie Pulveraufnahmen derselben zu veranlassen. Das Präparat wurde von Herrn cand. H. Haraldsen im hiesigen Institut in der folgenden Weise dargestellt. Eingewogen: 0·206 g Eisen (Ferrum pulveratum alcoholis, pro analysi, Merck) und 0·300 g Antimon (Kahlbaum). Diese Mengen (dem Verhältnis Fe_3Sb_2 entsprechend) wurden im Hochvakuum zusammengeschmolzen und der gebildete Regulus durch sofortiges Eintauchen des benutzten Quarzrohrs in kaltes Wasser abgeschreckt. Der Regulus wog 0·470 g. Das Vakuum wurde benutzt, um einen eventuellen Einfluss der früher angewandten Wasserstoffatmosphäre aus-

zuschliessen. Die Aufnahmen — eine mit und eine ohne Steinsalz — wurden mit Eisenstrahlung hergestellt. Aus der letzteren Aufnahme war wiederum sogleich ersichtlich, dass der Strukturtypus *NiAs* vorliegt; die erstere wurde genau ausgemessen und berechnet, die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. Der untersuchte Stoff ist hier mit Fe_xSb_y bezeichnet, indem die genaue Zusammensetzung nicht als bekannt angesehen werden darf. In den Aufnahmen waren aber keine fremden Linien sichtbar. Der angegebene Kameradurchmesser ist ein früher mit Steinsalz bestimmter Durchschnittswert für die betreffende Kamera; er diente nur zur Berechnung der rohen Glanzwinkel φ'. Das benutzte Berechnungsverfahren dürfte im übrigen aus der Tabelle selbst deutlich hervorgehen.

Fe_xSb_y + Steinsalz.

Eisenstrahlung. $\lambda_\alpha = 1{\cdot}934$ Å. Kameradurchmesser 57·45 mm.

Nur gut messbare Linien sind berücksichtigt.

Intensität beob.	$2d - s$ mm	φ' Grad	Steinsalz		φ korr.	hkl	$\sin^2\varphi$ gef.	$\sin^2\varphi$ ber.
			hkl	φ theor.				
s	39·1	19·52	—	—	19·27	1 0 1	0·1089	0·1085
m +	40·8	20·36	2 0 0	20·10				
m	55·8	27·85	—	—	27·55	1 0 2	0·2139	0·2138
m +	58·9	29·40	2 2 0	29·08				
s	70·7	35·29	—	—	34·99	2 0 1	0·3287	0·3287
m	73·8	36·83	2 2 2	36·53				
s +	78·0	38·93	—	—	38·62	1 0 3	0·3896	0·3893
s +	87·7	43·77	4 0 0	43·42				
s ÷	89·2	44·52	4 2 0 β	44·23				
m	96·4	48·11	—	—	47·79	2 1 1	0·5485	0·5489
st	101·3	50·56	4 2 0	50·21				
m ÷	108·9	54·35	—	—	54·03	2 1 2	0·6550	0·6542
st	115·5	57·65	4 2 2	57·33				

$$\sin^2\varphi = 0{\cdot}0734\,(h^2 + hk + k^2) + 0{\cdot}0351\,l^2.$$

$$c = \mathbf{5{\cdot}163}\text{ Å } (\pm 0{\cdot}005). \quad a = \mathbf{4{\cdot}122}\text{ Å } (\pm 0{\cdot}003). \quad \frac{c}{a} = \mathbf{1{\cdot}252}.$$

Die resultierenden Gitterdimensionen bestätigen, wie man sieht, vollständig meine früheren Ergebnisse; die Fehlergrenzen entsprechender Grössen überschneiden einander. Dass hier eine grössere Zelle als die von Hägg gefundene vorliegt, steht somit ausser Zweifel.

Da kein Grund vorliegt, die Richtigkeit der Messungen Häggs zu bezweifeln, muss man annehmen, dass die erwähnten Abweichungen reeller Art sind. Der von mir untersuchte Stoff liegt offenbar ausserhalb des von Hägg angegebenen Phasenbereichs, und zwar in dem eisenreicheren Gebiet. Demnach hätten wir hier die Phase bis zu einem Eisenreichtum verfolgen können, den Hägg nicht als möglich ansieht. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den verschiedenen Darstellungsweisen. Hier wurden die Stoffe in kleinen Mengen dargestellt und sofort schnell abgekühlt. Bei der grösseren von Hägg benutzten Apparatur ist die Abkühlung wahrscheinlich viel langsamer erfolgt, wodurch eine teilweise Entmischung der bei höherer Temperatur beständigen eisenreicheren Glieder stattgefunden haben könnte.

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.
Mai 1929.

Der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung und die Oberflächenspannung.

Von

Z. W. Wolkowa und W. S. Titow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 29.)

Es ist der Einfluss solcher anorganischen Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, auf den Interferenzeffekt in den über eine gestörte Flüssigkeitsoberfläche gehenden Strahlen untersucht worden. Der Zusatz dieser Stoffe zum Wasser macht den Interferenzeffekt stabiler und dauernder, dabei sind die Konzentrationen der gelösten Stoffe und die Ablenkungen der Strahlen miteinander linear verbunden. Diese Ergebnisse können durch die Hypothese der Teilchenschicht, welche auf einer gewissen Höhe von der gestörten Flüssigkeitsoberfläche entsteht, erklärt werden.

1. Einleitung.

Unlängst hat einer von uns folgendes Interferenzphänomen[1]) gefunden. Wenn ein paralleles Lichtbüschel des Kollimators durch die Küvette dringt, in welcher die freie Oberfläche einer Flüssigkeit dem Niveau seiner Achse nahe liegt, so kann man nach einer Oberflächenstörung in der Brennebene des Fernrohrs zwei Streifensysteme beobachten, die von dem auf dem Fadenkreuz abgebildeten Kollimatorspalt nach oben und nach unten abgelenkt sind. Beide Streifensysteme verschwinden unter Annäherung an das nicht abgelenkte Spaltbild in 1 bis 3 Minuten und man kann sie durch Wiederholung der Oberflächenstörung von neuem hervorrufen. Die maximalen Abweichungen der Strahlen nach oben Z und nach unten Z' hängen von der Art der Störung ab, immer ist jedoch $Z > Z'$. Die Existenzdauer der Streifen ist bei verschiedenen Flüssigkeiten (Benzol, Äther, Alkohol, Wasser) verschieden, besonders stabil ist das Bild bei den Versuchen mit Benzol. Für die Untersuchung der Natur der Streifen kann man einen auf einer Mikrometerschraube befestigten Schirm anwenden, dessen Höhe verstellt werden kann. In der Höhe $H' = 2 \cdot 8$ mm über

---

[1]) Z. Wolkowa, Z. Physik 53, 708. 1929. Z. W. Wolkowa, Liebknecht-Institut-Berichte, Physikal.-Math. Serie Nr. 4. 1929 (russisch).

der Flüssigkeitsoberfläche (Benzol) wird der erste Streifen von den nach oben abgelenkten Streifen überdeckt, dabei wird die Streifung des oberen Bildes zerstört und die Abweichungen der Strahlen nach oben verkleinern sich mit der Zeit wie früher, aber der erste Streifen bleibt überdeckt. Auf der Höhe $H = 3{\cdot}5$ mm wird das ganze obere Bild überdeckt. Auf der Höhe $H'' = 3{\cdot}9$ mm verschwindet der erste untere Streifen, und bei einer Höhe von 4·3 mm bleibt nur die Abbildung des unabgelenkten Spaltes übrig. Die Höhen H' und H bleiben im Laufe der Streifenabnahme fast unverändert. Also kann man schliessen, dass diese Streifen Interferenzstreifen sind, analog den Streifen, welche GOUY[1]) mit Hilfe der Salzdiffusion erhalten hat, wir müssen aber in diesem Falle die Existenz von zwei Flächen der maximalen Gradienten der Brechungsexponenten annehmen, wo diese Gradienten entgegengesetzt gerichtet sind. Dabei können wir folgende Voraussetzung machen: bei der Störung der Flüssigkeitsoberfläche wird auf einer gewissen Höhe H über dieser Oberfläche eine Schicht kondensierter Teilchen gebildet. Diese Teilchen diffundieren nach oben und nach unten zur Flüssigkeitsoberfläche. Die maximalen Abweichungen der Strahlen nach oben (Z) wurden nach GAUSSscher Methode gemessen, wobei die Entfernung zwischen Spiegel und Skala 300 cm betrug. Die Untersuchung der Veränderung der Z-Werte und $\ln Z$-Werte in Abhängigkeit von der Zeit hat die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Dimensionen der vermuteten Teilchen ermöglicht.

In dieser Arbeit wünschen wir uns klar zu machen, ob irgendeine Beziehung zwischen der oben beschriebenen Erscheinung und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, welche die oben genannte Teilchenschicht gebildet hat, existiere. Wir haben Wasserlösungen solcher anorganischer Stoffe genommen, welche in einem gewissen Konzentrationsintervalle ξ die Oberflächenspannung des reinen Wassers σ_0 nach einem einfachen Gesetz

$$\sigma = \sigma_0 + m\,\xi$$

verändern, wo m eine positive, von der Art der gelösten Stoffe abhängende Grösse und σ die Oberflächenspannung der Lösung sind. Wir untersuchten ausführlich die Wasserlösungen von $CaCl_2$, $MgCl_2$, $LiCl$, $NaOH$ und KOH.

[1]) GOUY, C. r. **95**, 307. 1880.

2. Der **Einfluss der im Wasser gelösten Stoffe auf die Grösse Z.**

Wir benutzten für die Messungen der Abweichungen Z dieselbe Methode und denselben Apparat, die in der oben erwähnten Arbeit beschrieben worden waren. Die Küvette, in die wir die untersuchten Flüssigkeiten unterbrachten, war auch dieselbe. Die Erzeugung der Interferenzstreifen gelang mit reinem Wasser nicht so leicht wie mit Benzol: 1. Nicht jede Störung gab ein klares Streifenbild im Fernrohre. 2. Die entstandenen Streifen gelang es nur, während einer kurzen Zeit

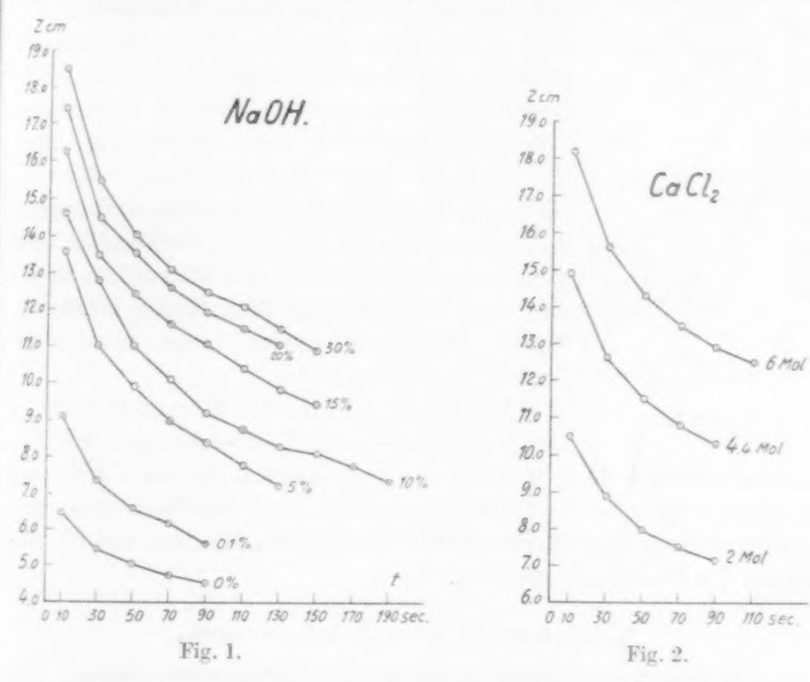


Fig. 1. Fig. 2.

zu beobachten, oft verwischten sich die Streifen schon 20 Sekunden nach der Flüssigkeitsberuhigung. Der Zusatz der bei uns in dieser Arbeit untersuchten Stoffe zum Wasser erhöht stets die Wahrscheinlichkeit der Interferenzstreifenbildung, die Abnahme der Streifen wird langsamer und die Strahlenabweichungen Z werden ceteris paribus vergrössert.

Die neun oberen Kurven auf der Fig. 1 stellen die auf der Skala abgelesenen Grössen Z für die $NaOH$-Lösungen von verschiedenen, in Prozenten ausgedrückten Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit dar. Die letzte Kurve bezieht sich auf Wasser. Alle Kurven waren bei $T = 23°$ bis $25°$ C erhalten. Die auf der Fig. 2 dargestellten

Kurven beziehen sich auf $CaCl_2$-Lösungen von verschiedenen in Mol ausgedrückten Konzentrationen. Die Abnahme der Grössen Z ist schneller in diesem Falle und die Kurven sind darum früher abgerissen. Die auf den Kurven beider Figuren bezeichneten Punkte wurden als Mittelwerte aus den drei oder vier aufeinander folgenden Beobachtungsserien erhalten. Gewöhnlich nehmen die Grössen Z in Abhängigkeit von der Zeit sehr regelmässig ab und die einzelnen Ablesungen unterscheiden sich nur sehr wenig von ihrem Mittelwerte. Von Zeit zu Zeit aber gelingt es nicht, für Wasserlösungen wie auch für reines Wasser klare Interferenzstreifen zu erhalten, oder sie deformieren sich schon bald nach ihrer Entstehung. Eine der Ursachen solch eines Misslingens konnten wir feststellen: das war der unruhige Luftzustand im Zimmer, wo die Versuche stattfanden. Die Temperaturdifferenz betrug 5° C zwischen diesem und dem benachbarten Zimmer bei geöffneten Türen. Bei geschlossenen Türen wurden die Interferenzstreifen stabil.

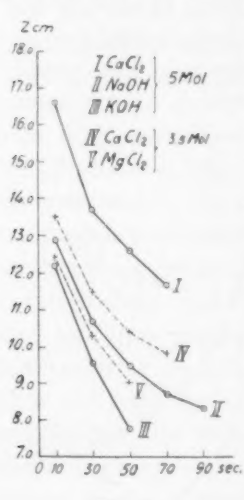


Fig. 3.

Auf Fig. 3 sind die drei Kurven Z, t für die $CaCl_2$-, $NaOH$- und KOH-Lösungen bei den Konzentrationen $\xi = 5$ Mol und die zwei Kurven für die $CaCl_2$- und $MgCl_2$-Lösungen bei $\xi = 3{\cdot}5$ Mol dargestellt. Diese Kurven zeigen, dass verschiedene gelöste Stoffe auch verschiedenen Einfluss auf die Abnahme der Grössen Z erweisen.

3. Die Kurven $Z = f(\xi)$ bei t = const.

Aus dem vorhergehenden Abschnitt können wir schliessen, dass die Grössen Z für jeden gelösten Stoff als Funktionen der Zeit und der Konzentrationswerte dargestellt werden können. Die Kurven der Fig. 4 stellen die Funktion Z bei t = const dar. Um solche Funktionen zu erhalten, müssen wir die Z-Werte bei verschiedenen t-Werten und Konzentrationen ξ auf der vertikalen Achse auftragen und die Punkte mit ein und demselben t-Wert, aber mit verschiedenen auf der horizontalen Achse markierten Konzentrationen miteinander verbinden. Die beobachteten Punkte fallen mit der in Fig. 4 aufgetragenen Geraden sehr genau zusammen. Die Winkelkoeffizienten dieser Geraden wurden nach der Gleichung

$$b = \frac{2}{n(n-1)} \sum \frac{Z_j - Z_i}{\xi_j - \xi_i}$$

berechnet, wo j und i die Nummern der Z-Ablesungen und n die Zahl der beobachteten Punkte sind. Der andere Koeffizient der Geraden wird nach der Gleichung

$$a = \frac{1}{n}\left[\sum Z_j - b \sum Z_i\right]$$

berechnet.

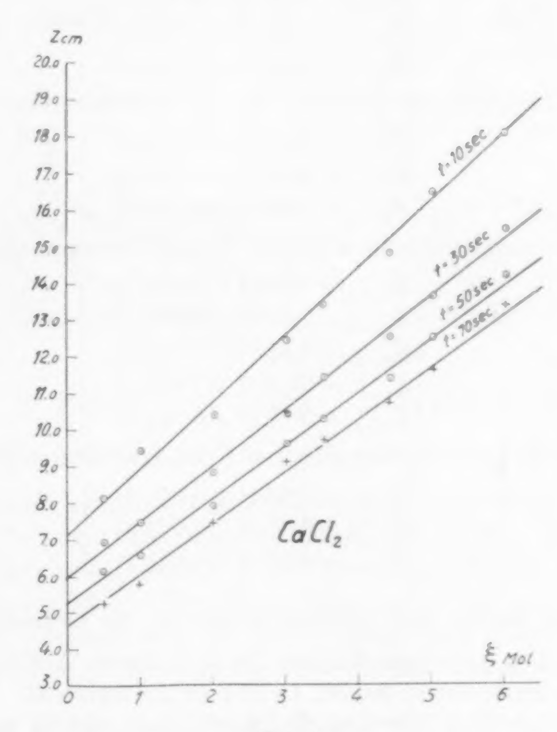


Fig. 4.

So haben wir die vier folgenden Gleichungen für die auf Fig. 4 aufgetragenen Geraden erhalten:

$$\left.\begin{aligned} Z_{t=10} &= 7{\cdot}09\,(1 + 0{\cdot}26\,\xi) \\ Z_{t=30} &= 6{\cdot}00\,(1 + 0{\cdot}26\,\xi) \\ Z_{t=50} &= 5{\cdot}28\,(1 + 0{\cdot}28\,\xi) \\ Z_{t=70} &= 4{\cdot}65\,(1 + 0{\cdot}31\,\xi) \end{aligned}\right| \quad (1)$$

Für die zweite Serie der Versuche mit $CaCl_2$-Lösungen erhielten wir ganz analog folgende vier Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} Z_{t=10} &= 7{\cdot}28\,(1+0{\cdot}25\,\xi) \\ Z_{t=30} &= 5{\cdot}98\,(1+0{\cdot}26\,\xi) \\ Z_{t=50} &= 5{\cdot}23\,(1+0{\cdot}27\,\xi) \\ Z_{t=70} &= 4{\cdot}71\,(1+0{\cdot}30\,\xi) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Die Gleichungen der Geraden für die $MgCl_2$-Lösungen sind:

$$\left.\begin{aligned} Z_{t=10} &= 9{\cdot}32\,(1+0{\cdot}095\,\xi) \\ Z_{t=30} &= 7{\cdot}33\,(1+0{\cdot}115\,\xi) \\ Z_{t=50} &= 6{\cdot}52\,(1+0{\cdot}111\,\xi) \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Die Gleichungen der Geraden für $LiCl$-Lösungen sind:

$$\left.\begin{aligned} Z_{t=10} &= 8{\cdot}36\,(1+0{\cdot}084\,\xi) \\ Z_{t=30} &= 6{\cdot}51\,(1+0{\cdot}090\,\xi) \\ Z_{t=50} &= 5{\cdot}69\,(1+0{\cdot}093\,\xi) \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Die Gleichungen der Geraden für $NaOH$-Lösungen sind:

$$\left.\begin{aligned} Z_{t=10} &= 9{\cdot}88\,(1+0{\cdot}064\,\xi) \\ Z_{t=30} &= 7{\cdot}90\,(1+0{\cdot}069\,\xi) \\ Z_{t=50} &= 6{\cdot}69\,(1+0{\cdot}082\,\xi) \\ Z_{t=70} &= 6{\cdot}14\,(1+0{\cdot}083\,\xi) \\ Z_{t=90} &= 5{\cdot}69\,(1+0{\cdot}091\,\xi) \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Die Gleichungen der Geraden für KOH-Lösungen sind:

$$\left.\begin{aligned} Z_{t=10} &= 9{\cdot}63\,(1+0{\cdot}051\,\xi) \\ Z_{t=30} &= 7{\cdot}47\,(1+0{\cdot}063\,\xi) \\ Z_{t=50} &= 6{\cdot}07\,(1+0{\cdot}063\,\xi) \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

4. Der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Grössen *B*.

Auf der Fig. 5 sind die Kurven ($\ln Z, t$) für die $NaOH$-Lösungen von den Konzentrationen 30, 20, 15 und 10% dargestellt. Wir sehen, dass sie ein Intervall der Geradlinigkeit haben, wie es früher[1]) für Benzol, Äther und Alkohol erhalten worden war. Wir bezeichnen den Tangens des Neigungswinkels dieser Geraden durch B

$$B = \frac{\ln Z_2 - \ln Z_1}{t_2 - t_1}.$$

Die Abweichungen der für die Lösungen verschiedener Konzentrationen berechneten B-Werte (0·0024, 0·0021, 0·0026, 0·0021) vom Mittelwert (0·0023) liegen unter dem maximal möglichen Fehler.

[1]) Z. Wolkowa, loc. cit.

Deshalb können wir daraus schliessen, dass der Zusatz des Natriumhydroxyds keinen Einfluss auf die B-Werte erweisen kann, und dass diese Grössen B für die $NaOH$-Lösungen einander und dem B-Werte für das reine Wasser gleich sind.

Die Fig. 6 bezieht sich auf die $CaCl_2$-Lösungen von den Konzentrationen $\xi = 6$ Mol, 4·4 Mol und 2 Mol.

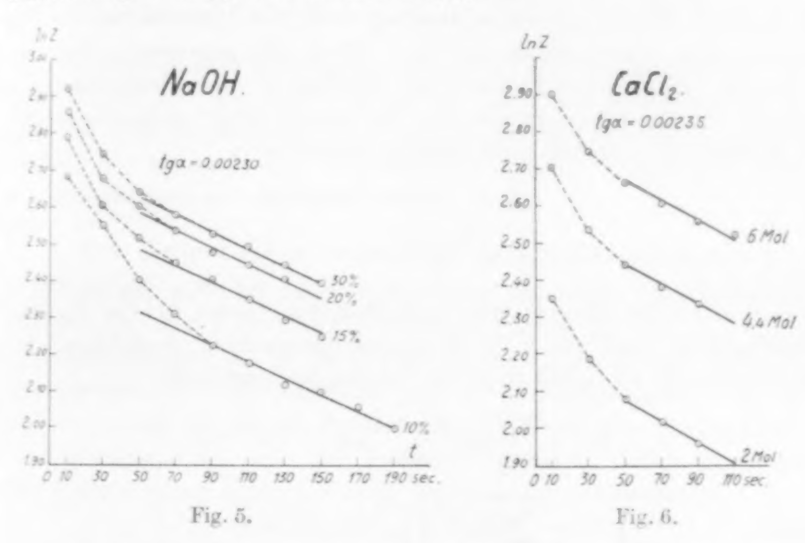


Fig. 5.

Fig. 6.

Die Abweichungen der B-Werte vom Mittelwerte liegen auch in diesem Falle unter dem maximal möglichen Fehler. Die B-Mittelwerte für die $CaCl_2$-Lösungen (0·00235) und $NaOH$-Lösungen (0·0023) stimmen fast überein. Wir können also sagen, dass der B-Wert von den Konzentrationen und den Arten der gelösten Stoffe unabhängig ist und mit dem B-Wert für das reine Wasser zusammenfällt.

5. Der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Zahl der nach Oberflächenstörung entstandenen kondensierten Teilchen.

Wenn wir annehmen, dass der Interferenzeffekt der Flüssigkeitsoberflächenstörung durch eine auf der Höhe H über der Flüssigkeitsoberfläche entstandene Schicht kondensierter Teilchen, die nach oben und nach unten diffundieren, zu erklären ist, so können wir folgende Gleichung schreiben[1]):

$$B = \frac{(2p'+1)^2}{4H^2}\pi^2 k. \tag{7}$$

[1]) Z. Wolkowa, loc. cit.

Nun seien folgende Bezeichnungen eingeführt: p' eine gewisse, vom gewählten Zeitintervall abhängende Zahl, k der Teilchendiffusionskoeffizient und H die Entfernung zwischen der Horizontalfläche, wo der Teilchenkonzentrationsgradient gleich Null ist und der Flüssigkeitsoberfläche. Die Grössen H sind für verschiedene Lösungen und Konzentrationen einander fast gleich. Deshalb können die Teilchendiffusionskoeffizienten und schliesslich auch ihre Dimensionen als einander gleich angenommen werden. Wenn wir annehmen, dass der Gradient der Konzentration dem Gradienten des Brechungsexponenten[1]) und schliesslich also den Grössen Z direkt proportional ist, so können wir folgende Gleichungen schreiben[2]):

$$\left.\begin{aligned} Z &= a \cdot \text{max. Grad } c \\ Z &= \frac{2\, a\, c_0}{H} f(t). \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

wo wir mit a den Proportionalitätsfaktor, der von der Art der Teilchen abhängig ist, und mit c die Teilchenkonzentration bezeichnen. Die Funktion $f(t)$ ist durch folgende Gleichung dargestellt:

$$\left.\begin{aligned} f(t) &= \sum_{p=0}^{p=\infty} \sin^2 \frac{2p+1}{2H} \pi h\, e^{-\frac{(2p+1)^2}{4H^2} \pi^2 k t} \\ \text{oder} \qquad f(t) &= \sum_{p=0}^{p=\infty} \sin^2 \frac{2p+1}{2H} \pi h\, e^{-\frac{(2p+1)^2}{(2p'+1)^2} Bt}, \end{aligned}\right\} \qquad (9)$$

wo wir mit h die Entfernung der Fläche, wo grad $c = 0$ ist, von der Fläche des maximalen Konzentrationsgradienten bezeichnen. Bei der Vergrösserung der Konzentrationen der gelösten Stoffe vergrössern sich die Grössen h und H ein wenig, aber ihr Quotient bleibt unabhängig von den Arten der gelösten Stoffe und deren Konzentrationen, wenn diese höher als 1 Mol sind. Die a-Werte können auch als einander gleich angenommen werden, da sich die Brechungsexponenten der Lösungen nur sehr wenig voneinander unterscheiden und die Dimensionen der Teilchen bei denselben B- und H-Werten als einander gleich angenommen werden können. Bezeichnen wir durch N' die Zahl der Teilchen in der Schicht von der Höhe h und der Breite S, wo S der Querschnitt der Küvette ist, so erhalten wir:

$$c_0 = \frac{N' \mu}{S h}.$$

---

[1]) J. Thovert, Ann. Chem. Phys. 7, 383. 1902. [2]) Z. Wolkowa, loc. cit.

Wenn N die gesamte Zahl der entstandenen Teilchen ist, so können wir folgende Gleichung schreiben:

$$Z = \frac{2\,a\,i\,N\mu}{H\,S\,h} f(t), \tag{10}$$

wo i der Quotient zwischen der Zahl der nach unten diffundierenden Teilchen und der gesamten Zahl der entstandenen Teilchen ist:

$$N' = i\,N.$$

Wir können also schliessen, dass ein so grosser Einfluss der gelösten Stoffe auf den Interferenzeffekt der Oberflächenstörung dadurch zu erklären ist, dass die von uns untersuchten gelösten Stoffe die Zahl der entstandenen kondensierten Teilchen vergrössern, ohne ihre Dimensionen zu verändern.

6. Der Einfluss der gelösten Stoffe auf die Teilchenmasse.

Wenn wir mit $\varDelta S$ die Vergrösserung der freien Oberfläche bei ihrer Störung, mit σ die Oberflächenspannung der Lösung, mit σ_0 die des reinen Wassers, mit σ' die der Teilchen und mit H' die Höhe des Schwerpunkts der Teilchenschicht von der Flüssigkeitsoberfläche bezeichnen, so können wir die Veränderung der freien Energie bei Oberflächenstörung $\sigma\varDelta S$, und die Veränderung dieser Grösse nach der Oberflächenstörung $NS\sigma' + N\mu g H'$ miteinander vergleichen:

$$\sigma \varDelta S = N s \sigma' + N \mu g H'. \tag{11}$$

Wir haben folgende Beziehung zwischen den Oberflächenspannungen des Wassers und der untersuchten Wasserlösungen:

$$\sigma = \sigma_0 + m\xi.$$

Was die Grösse σ' betrifft, so können wir drei folgende Voraussetzungen machen, entweder:

1. $\sigma' = \sigma = \sigma_0 + m\,\xi$, oder
2. σ' ist eine Funktion des ξ-Werts $\sigma_0 < \sigma'(\xi) < \sigma$, oder noch
3. σ' ist unabhängig vom ξ-Wert und $\sigma' = \sigma_0$.

Die erste Annahme stimmt mit der Voraussetzung überein, dass die Konzentration der gelösten Stoffe in den Teilchen und in der Lösung einander gleich sind. In diesem Falle erhalten wir:

$$(\sigma_0 + m\xi)\,\varDelta S = Ns(\sigma_0 + m\xi) + N\mu g H',$$

woraus bei $\xi = 0$ folgt:

$$\sigma_0 \varDelta S = N_0 s \sigma_0 + N_0 \mu_0 g H_0'.$$

Subtrahiert man die letzte Gleichung von der ersten, so ergibt sich folgende Gleichung:

$$N = \frac{N_0\left[\frac{s\sigma_0 + \mu_0 H_0' g}{s\sigma_0 + \mu H' g}\right] + \left[\frac{m \Delta S}{s\sigma_0 + \mu H' g}\right]\xi}{1 + \frac{S m}{s\sigma_0 + \mu H' g}\xi}. \qquad (12)$$

Aus der Gleichung (10) erhalten wir:

$$N = \frac{Z S H h}{2 a i \mu f(t)} \qquad N_0 = \frac{Z_0 S H_0 h_0}{2 a_0 i_0 \mu_0 f(t)}. \qquad (13)$$

Aus den Gleichungen (12) und (13) folgt:

$$Z = \frac{c Z_0 + a\xi}{1 + b\xi}, \qquad (14)$$

wo mit a, b und c folgende Grössen bezeichnet sind:

$$a = \frac{2 m a i \mu \Delta S f(t)}{(s\sigma_0 + \mu H' g) S H h}; \qquad b = \frac{S m}{s\sigma_0 + \mu H' g};$$
$$c = \frac{h_0 H_0 a i}{h H a_0 i_0} \cdot \frac{s\sigma_0 + \mu_0 H_0' g}{s\sigma_0 + \mu H' g}. \qquad (15)$$

Da die Grössen a, b und c bei verschiedenen Konzentrationen fast unverändert bleiben, so können wir sagen, dass die Gleichung (14) als Gleichung einer Hyperbel angenommen werden kann. Indessen ergibt die Erfahrung, dass die Grössen Z und ξ miteinander linear verbunden sind. So müssen wir die Voraussetzung, dass $\sigma' = \sigma = \sigma_0 + m\xi$ ist, ablehnen. Wir können uns auch leicht davon überzeugen, dass die zweite Annahme $\sigma_0 < \sigma'(\xi) < \sigma$ auch keine lineare Beziehung zwischen ξ- und Z-Werten ergeben kann. Daraus müssen wir schliessen, dass die Oberflächenspannungen kondensierter Teilchen und des reinen Wassers einander gleich sind, oder dass diese Teilchen keinen gelösten Stoff enthalten. In diesem Falle sind auch ihre Massen wie Dimensionen einander gleich. Dann erhalten wir folgende Energiegleichung:

$$(\sigma_0 + m\xi)\Delta S = N s\sigma_0 + N\mu g H', \qquad (16)$$

woraus bei $\xi = 0$ folgt:

$$\sigma_0 \Delta S = N_0 s\sigma_0 + N_0 \mu g H_0'. \qquad (17)$$

Durch die Subtraktion dieser zwei Gleichungen ergibt sich folgende Gleichung:

$$N = N_0\left[\frac{s\sigma_0 + \mu H_0' g}{s\sigma_0 + \mu H' g}\right] + \frac{m \Delta S}{s\sigma_0 + \mu H' g}\xi. \qquad (18)$$

Wenn wir die Grösse ΔS mit Hilfe der Gleichung (17) eliminieren, so erhalten wir:

$$N = N_0 \frac{s\sigma_0 + \mu H_0' g}{s\sigma_0 + \mu H' g}\left(1 + \frac{m}{\sigma_0}\xi\right). \qquad (19)$$

Benutzen wir die Gleichung (13) und nehmen wir an, dass $\alpha = \alpha_0$ ist, so können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} Z &= \bar{Z}_0 + \alpha \xi \\ Z &= \bar{Z}_0 \left(1 + \frac{m}{\sigma_0} \xi\right), \end{aligned}\right\} \qquad (20)$$

wo wir folgende Bezeichnungen einführen:

$$\left.\begin{aligned} \bar{Z}_0 &= Z_0 \frac{i}{i_0} \frac{H_0 h_0}{H h} \left[\frac{s \sigma_0 + \mu H_0' g}{s \sigma_0 + \mu H' g}\right] \\ \alpha &= \bar{Z}_0 \frac{m}{\sigma_0}. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Die Grössen $\bar{Z}_0$, α und β verändern sich nur sehr wenig durch die Konzentrationsveränderungen. Dann können wir die Gleichung (20) als Gleichung einer Geraden annehmen, was mit den Resultaten des Abschn. 3 sehr genau übereinstimmt. Wenn wir die ξ-Werte in Grammäquivalent ausdrücken und die Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5) und (6) mit der Gleichung (20) vergleichen, so erhalten wir:

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{1/2\, CaCl_2} = 0{\cdot}137 \text{ Liter/Grammäqu.}$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{1/2\, MgCl_2} = 0{\cdot}052 \quad \text{„}$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{LiCl} = 0{\cdot}089 \quad \text{„}$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{NaOH} = 0{\cdot}078 \quad \text{„}$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{KOH} = 0{\cdot}059 \quad \text{„}$$

Die mit Hilfe der statischen Methoden erhaltenen $\frac{m}{\sigma_0}$-Werte sind viel niedriger. Röntgen und Schneider[1]) haben z. B. nach der Steighöhenmethode folgende $\frac{m}{\sigma_0}$-Grössen erhalten:

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{NaOH} = 0{\cdot}0289$$

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{KOH} = 0{\cdot}0271.$$

[1]) Röntgen und Schneider, Ann. Phys. **29**, 165. 1886.

Heidweiller hat gefunden, dass

$$\left(\frac{m}{\sigma_0}\right)_{LiCl} = 0{\cdot}0286 \text{ ist.}$$

ist. Wenn wir durch σ_τ die Oberflächenspannung, welche nach τ-Sekunden nach der Oberflächenentstehung noch existiert, und durch σ_s die statische Oberflächenspannung bezeichnen, so können wir folgende, bei Rehbinder[1]) ausgeführte Gleichung schreiben:

$$\sigma_\tau = \sigma_s + (\sigma_0 - \sigma_s)\, e^{-\theta t}.$$

Benutzen wir diese Gleichung für unsere Stoffe bei $\tau = 0$, so erhalten wir:

$$\sigma_{\tau=0} = \sigma_0 + 2\, m\, \xi.$$

So können wir sagen, dass die $\frac{m}{\sigma_0}$-Werte für $\tau = 0$ doppelt so gross sind, als diese nach der statischen Methode bestimmten Werte.

Wir vermuten daher, dass unsere ξ-Wertskoeffizienten in den Gleichungen (1), (2), (3), (4), (5) und (6) wirklich die Grössen $\frac{m}{\sigma_0}$ darstellen.

---

[1]) P. Rehbinder J. Russ. Phys.-Chem. Ges. **56**, 530. 1924 (russisch). Z. physikal. Chem. **111**, 451. 1924, Anmerkung 2.

Moskau, Physikal. Laborat. d. Pädagog. Liebknecht-Instituts.
Februar 1929.

Photodichroismus und Photoanisotropie. III[1]).

Quantitative Messung des induzierten Photodichroismus.

Von

Fritz Weigert.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 5. 29.)

Die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus in entwickelten photographischen Schichten sind sehr verschiedenartig und lassen sich durch zahlreiche Mittel beeinflussen. Hierzu gehören Veränderungen in der Zusammensetzung und Präparation der Emulsion, in der Art der Entwicklung und des Fixierens und anderes mehr. Die Effekte sind verschieden, wenn man trockene oder feuchte Schichten erregt, und wenn man die Dauer und die Farbe der Erregung verändert. Es werden einige quantitative Erscheinungen besprochen, die sich aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial als scheinbar typisch hervorheben und die den Ausgangspunkt für eingehendere Untersuchungen bilden. Der induzierte Photodichroismus tritt in wenig getrübten photographischen Systemen, in denen er optisch überhaupt nur möglich ist, als eine neue allgemeine Erscheinung auf. Zum Schluss wird auf die allgemeine Bedeutung von Mizellardeformationen als Zwischenstufe bei spezifischen Vorgängen hingewiesen.

Inhalt der einzelnen Kapitel.

I. Allgemeines.

Die in der II. Mitteilung beschriebene Methodik, die sich an bekannte photographische Versuche anschliesst, musste zunächst darauf angewandt werden, die neue Erscheinung des induzierten Photodichroismus unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Denn da es sich hier um noch kompliziertere als die normalen photographischen Vorgänge handelt, war es notwendig, schnell ein

[1]) Vgl. I. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 377. 1929. II. Mitteilung: Z. physikal. Chem. (B) **3**, 389. 1929.

grosses experimentelles Material zusammenzubringen, um die wirklich typischen Erscheinungen aufzufinden. Der Arbeitsgang hierfür war gewissermassen durch die bisherige Behandlung photographischer Probleme vorgeschrieben, bei denen man in der Gestalt der „Schwärzungskurven" ein Mittel hat, den Einfluss verschiedener Faktoren kennen zu lernen. Hierzu gehören die Farbe des Erregungslichts, die Präparation der Emulsion vor dem Plattenguss und die Behandlung der fertigen Platten vor und nach der Entwicklung mit verschiedenen Entwicklern.

Die neuen Erscheinungen verlangen aber ausserdem immer eine Messung der anisotropen Eigenschaften. Eine weitere Komplikation kommt hinzu, weil bei der Entwicklung der sehr feinkörnigen photographischen Emulsionen, die nach der II. Mitteilung, S. 391 aus optischen Gründen nur die neuen Effekte zeigen können, das Entwicklungssilber fast immer ausgesprochen farbig ist. Die „Schwärzungsmessungen", die bei gewöhnlichen hochempfindlichen photographischen Schichten meist mit weissem Licht ausgeführt werden können, weil das entwickelte Silber fast immer „neutralgrau" ist, müssen daher zur erschöpfenden Untersuchung der neuen Erscheinung mit Spektralphotometern ermittelt werden, d. h. jedes Spektralgebiet hat seine eigene „Schwärzungskurve", die qualitativ vollkommen von einer anderen abweichen kann.

Die farbige Silberentwicklung kommt allerdings auch in der gewöhnlichen Photographie bei feinkörnigen, wenig lichtempfindlichen Schichten vor, die besonders zur Herstellung von positiven Bildern verwendet werden. Es wird in diesen Fällen mit verschiedenen Expositionszeiten und mit Entwicklern wechselnder Zusammensetzung und Konzentration gearbeitet, um angenehme Farben der Positive zu erhalten. Die so zu erzeugenden Farben des Silbers sind gelb, gelbbraun, rotbraun, braun, olivgrün und schwarz mit zahlreichen Übergängen. Über diese Erscheinungen liegt schon eine sehr umfangreiche photographische Literatur vor, die allerdings fast ausschliesslich nur qualitative Angaben enthält, und die übersichtlich vor kurzer Zeit von Lüppo-Cramer zusammengestellt wurde[1]).

Die vollständige Untersuchung eines mit polarisiertem Licht erregten Systems würde also nach der Entstehung des induzierten Photo-

[1]) Lüppo-Cramer, Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren, S. 376, 402. Halle 1927. A. u. L. Lumière u. E. Seyewetz, Phot. Korr. **65**, 140. 1929.

dichroismus durch die Entwicklung zunächst eine Spektralphotometrierung verlangen, dann hätten, ebenfalls im ganzen Spektrum, die Durchmessung der Doppelbrechung und des Dichroismus zu erfolgen. Diese Messungen wären für verschiedene, in bezug auf Farbe, Energie und Zeit variierte Erregungen durchzuführen. Hierfür müsste natürlich die Absorption und Streuung der unerregten und entwickelten Schicht, und gleichzeitig ihre mikroskopische und ultramikroskopische Struktur bekannt sein. Nun hat sich aber schon bei den ersten Versuchen gezeigt, dass alle Ergebnisse mit der Art, Zusammensetzung, Einwirkungsdauer und Temperatur des Entwicklers wechseln. Dasselbe gilt für die Art der Vorbehandlung der Schicht vor der Erregung und Entwicklung. Diese schon recht beträchtliche Zahl von Messungen bezieht sich aber nur auf eine bestimmte photographische Schicht. Es sind aber ausserdem die ungeheuer verschiedenen Umstände zu berücksichtigen, die bei der Entstehung der photographischen Emulsionen mitbestimmend sind, unter denen nur die Mischungskomponenten, die Reihenfolge und Art der Mischung, die Reifung und schliesslich die Zusätze von Farbstoffen und anderen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, und besonders die Natur der Emulsionsgelatine genannt seien, welche alle die Messungsergebnisse beeinflussen.

Um die neuen Effekte auf die am Schluss der II. Mitteilung genannten verschiedenen Gebiete übertragen zu können, ist es erforderlich, die hier skizzierte vollständige Untersuchung durchzuführen. Es sind schon eine Reihe von Methoden bekannt, welche die Messungen auf automatischem oder halbautomatischem Wege ermöglichen. Für die erste Übersicht scheint es jedoch unter vorläufigem Verzicht auf die vollständige Untersuchung zu genügen, einige Erscheinungen zu besprechen, die sich bei der Untersuchung des induzierten Photodichroismus unter möglichst vielseitig variierten Bedingungen als anscheinend typisch herausgestellt haben.

Die bei der ersten vorläufigen Mitteilung[1]) der neuen Erscheinungen ausgesprochene Vermutung, dass sich wahrscheinlich photographische Schichten auffinden lassen werden, an denen die Effekte des induzierten Photodichroismus sich besser untersuchen lassen, als an den in der II. Mitteilung besprochenen ausgewaschenen Auskopieremulsionen, hat sich bestätigt. Ihr besonderer Vorteil war ihre fast vollkommene Klarheit. Da aber bei der Herstellung der Emulsion

---

[1]) F. Weigert, Naturwiss. **16**, 613. 1928.

überschüssiges Silbernitrat mit Gelatine und stark reduzierend wirkenden organischen Säuren in Berührung war, war das Ursilber in den unbelichteten Schichten schon in so grosser Menge vorhanden, dass bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren auch die nicht erregten Stellen der Schicht stark schleierten. Das nachträgliche teilweise Herauslösen des Ursilbers mit Chromsäure oder Kaliumpersulfat ergab bessere Resultate, die sich aber nur schlecht reproduzieren liessen.

Die Effekte ergaben sich dagegen sofort schleierfrei, wenn man eine LIPPMANN-Emulsion mit polarisiertem Licht erregte, die ja wegen ihrer Verwendung für die Farbenphotographie nach dem Interferenzverfahren möglichst klar sein soll. Es war hier gleichgültig, nach welchem Rezept die Emulsion hergestellt war. Eine von VALENTA angegebene Emulsion[1]), auf die mich Herr LÜPPO-CRAMER in freundlicher Weise hinwies, und eine kürzlich von TOLLERT[2]) beschriebene Emulsion enthielten nur Bromsilber. Nach einer etwas komplizierten Vorschrift von LÜPPO-CRAMER[3]) kann man Emulsionen herstellen, die besonders reich an einem Gemisch von Brom- und Jodsilber sind, und schliesslich wurden auch analog den Bromsilberemulsionen Jodsilber-Gelatineschichten hergestellt[4]). Ausserdem wurde eine ungereifte Gaslichtemulsion nur mit Chlorsilber nach einem von KIESER angegebenen Verfahren bereitet, die gleichfalls sehr klar durchsichtig war[5]).

Alle zeigten den induzierten Photodichroismus viel deutlicher als die ausgewaschene VALENTA-Emulsion, sie arbeiteten praktisch schleierfrei, und es war so möglich, die Belichtung über ein erhebliches Zeitintervall auszudehnen. Da aber in allen diesen Fällen die Platten mit der Hand gegossen wurden, und da unvermeidliche kleine Ungleichmässigkeiten, die bei anderen photographischen Operationen wenig stören, die Messungen stark beeinflussten, war es angenehm, dass auch maschinell hergestellte Handelsplatten den Effekt zeigten.

Unter einigen Proben von Gaslichtplatten und Films, die mir von der Imperial Dry-Plate Company, London, in liebenswürdiger

---

1) E. VALENTA, EDERS Jahrb. d. Photogr. **1894**, 484; **1895**, 504. 2) H. TOLLERT, Z. physikal. Chem. **140**, 357. 1929. 3) LÜPPO-CRAMER, Grundlagen, loc. cit., S. 7, Anm. 1. 4) Für die Bereitung der zahlreichen Versuchsemulsionen und den Guss der Platten, sowie für die Bestimmung des Ursilbergehalts nach dem von ihm ausgearbeiteten analytischen Verfahren spreche ich Herrn Dr. LÜHR meinen besonderen Dank aus. 5) K. KIESER, Phot. Ind. **1925**, 186.

Weise zur Verfügung gestellt worden waren, erwiesen sich die Gaslight-Plates, Warm-tone, bei der Betrachtung in der Dunkelkammer auffallend durchscheinend. Merkwürdigerweise waren aber die Gaslight-Films, die nach dem Etikett dieselben Eigenschaften haben sollten wie die Platten, so undurchsichtig trübe wie gewöhnliche Diapositivplatten. Die durchscheinenden Platten zeigten nun den Effekt des induzierten Photodichroismus sehr stark, die trüben Films dagegen nicht. Bei Nachbestellung einiger Plattenpakete der Imperial-Gaslight-Plate, Warm-tone (Emulsions Nr. 20659) wurden wieder durchscheinende Platten geliefert, die eine bemerkenswerte Gleichmässigkeit der Effekte zeigten. Trotzdem bei der schon recht erheblichen Streuung, besonders im kurzwelligen Spektralgebiet, die Effekte an Reinheit hinter den mit den selbst hergestellten Platten erhaltenen zurückblieben, wurden die meisten der im folgenden zu besprechenden Versuche mit dieser Handelsplatte ausgeführt.

Unter den „physikalischen" Entwicklern, mit denen der induzierte Photodichroismus nach vorheriger polarisierter Erregung hervorgerufen werden konnte, erwies sich auch bei den späteren Versuchen der in der II. Mitteilung beschriebene Paraphenylendiamin-Entwickler von LUMIERE und SEYEWETZ[1]) als besonders geeignet. Die dichroitischen Effekte traten aber nicht nur beim Entwickeln nach dem Fixieren, sondern auch, und zwar noch erheblich deutlicher, vor dem Fixieren auf. Eine neue Beobachtung war es aber, dass auch bei „chemischer" Entwicklung induzierter Photodichroismus erzeugt werden kann. Unter den bekannten photographischen Entwicklern wurden zwei extreme Vertreter studiert, und zwar ein alkalischer Rapidentwickler (Metol-Hydrochinon) und der saure Eisenoxalatentwickler ohne Natriumsulfitzusatz. Die Effekte waren in ihrem Verlauf in beiden Fällen gleichartig.

Man kann daher sagen, dass alle photographischen Halogensilberemulsionen, die Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber oder Gemische enthalten, nach der Entwicklung mit einem beliebigen Entwickler, die Untersuchung des induzierten Photodichroismus ermöglichen, wenn sie nur optisch geeignet sind, also bei einer relativ geringen Trübung das auffallende polarisierte Licht nicht vollständig depolarisieren. Der induzierte Photodichroismus

[1]) L. und A. LUMIÈRE und A. SEEGEWEHLS, C. r. 178, 1765. 1929. Physikal. Ber. 5, 1691. 1929.

ist also eine Erscheinung von ähnlicher Allgemeinheit, wie der primäre Photodichroismus, der sich nach den früheren Versuchen nicht nur in den Photochloridschichten, sondern in fast allen lichtempfindlichen Farbstoffschichten erzeugen liess.

Bevor die im folgenden wiedergegebenen Reihen gemessen wurden, waren zahlreiche Vorversuche vorausgegangen, aus denen sich schon Andeutungen über die Regelmässigkeiten ergaben. So musste in allen Fällen ein möglichst grosses Belichtungsintervall durchuntersucht werden, weil sich gezeigt hatte, dass einige Erscheinungen bei bestimmten Belichtungen optimal auftraten. Hierfür war die S. 396 der II. Mitteilung[1]) beschriebene Verschiebungseinrichtung für die Plattenstreifen, die etwa das Format 1×9 cm hatten, sehr geeignet. Die Belichtungsserien liessen sich am schnellsten durchführen, wenn nach 8, 4, 2 und 1 Minute, 30, 15, 8 Sekunden der Streifen ohne Verdunkelung schnell um ein Feld verschoben wurde, und für die kürzeren Expositionen bei 4, 2, 1 und $^1/_2$ Sekunden die Erregung mit einem primitiven Verschluss geregelt wurde. Die Zeiten variierten also bei einer solchen Serie von elf Erregungen etwa von 1 bis 1000. Meistens genügte jedoch ein Intervall von 1 Sekunde bis 4 Minuten in neun Feldern (vgl. die Fig. 6 der II. Mitteilung). Die Erregung war in etwa 9 Minuten durchzuführen und wurde dann auf einem anderen Streifen unter den gleichen oder abgeänderten Bedingungen wiederholt.

Die Versuche mit verschiedenen Spektralgebieten wurden zuerst sehr grob mit unzerlegtem weissem Bogenlampenlicht, mit dunklen blauen Kobaltfiltern und Kupfersulfat (zur Entfernung aller langwelligen Anteile) und einem Ultraviolett-Schwarzglas mit Kupfersulfat ausgeführt. Hierbei ergaben sich offenbare Mischeffekte, so dass zu strengerer Filterreinigung übergegangen werden musste. Die Extinktionskurven der Filter sind in dem Spektrodesnogramm[2]) Fig. 1 wiedergegeben, und zwar wurden folgende Filterkombinationen verwendet:

Rot I: Dunkelrotglas.
Rot II: Flexoidfilter nach Miethe.
Rot III: Filterrot-Hoechst als Gelatinetrockenfilter.
Gelb: Dasselbe Filter + 1 cm Kupfersulfat, gesättigt.
Blaugrün: Filterblaugrün-Hoechst in Lösung + Gelbglas von Schott.
Blau: Dunkles Kobaltglas + 1 cm Kupfersulfat.
Ultraviolett: Nickeloxyd-Schwarzglas + 1 cm Kupfersulfat (lässt zwischen 350 und 400 mμ durch).

Auch hier waren, wie Fig. 1 zeigt, die durchgelassenen Lichtströme noch recht unrein und wichen in bezug auf ihre Energie sehr stark voneinander ab. Diese letzteren Störungen liessen sich durch das weit abgestufte Belichtungsintervall einigermassen eliminieren. Mit den neuen monochromatischen Universalfiltern[2]) werden sich die Effekte der verschiedenen Spektralgebiete natürlich viel reiner, bei

---

[1]) Loc. cit. [2]) Hergestellt mit dem Spektrodensograph von Goldberg, vgl. E. Elvegård, H. Staude und F. Weigert, Z. physikal. Chem. (B) 2, 149. 1929.

gleichzeitiger Bestimmung der absoluten Energie und Absorption der Schicht herausarbeiten lassen.

Die in einigen Fällen angegebenen Schwärzungskurven wurden mit dem Densographen von GOLDBERG[1]) bestimmt. Wegen der schon erwähnten Buntheit der induziert photodichroitischen Felder haben diese im Rot ausgeführten Messungen nur eine orientierende Bedeutung.

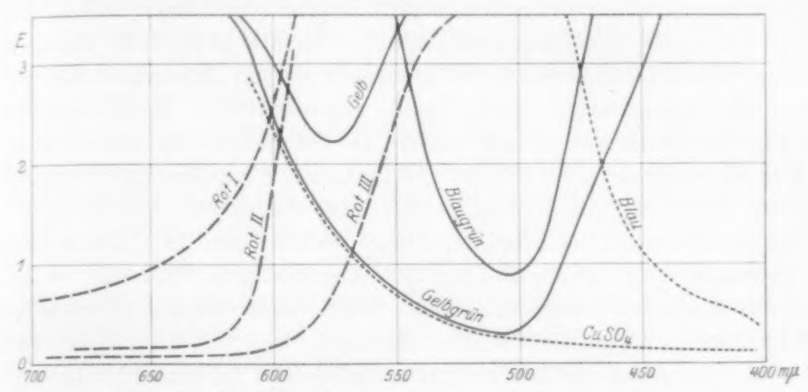


Fig. 1. Extinktionskurven der verwendeten Farbfilter.

Andere Variationen waren: Physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren, verschiedene chemische Entwickler, Anfeuchten der Schicht während der Erregung, Anfeuchten und Wiedertrocknen vor der Erregung, Veränderung der Fixierzeit bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren, verschiedene Vor- und Nachbelichtungen, Verstärken der photodichroitischen Stellen mit dem Quecksilberchloridverstärker und schliesslich Veränderungen der Emulsionen selbst. Andere Versuchsbedingungen, besonders unter Anwendung von Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, sind in Angriff genommen.

II. Reproduzierbarkeit der Messungen.

Eine sehr wichtige Frage ist der Grad der Reproduzierbarkeit der quantitativen Messungen. Es ist dies ein Punkt, der bei allen photochemischen und photographischen Versuchen zu beachten ist, aber bei dem hier zu behandelnden Problem besondere Bedeutung hat. Die dichrometrischen Messungen lassen sich nämlich mit einem so hohen Grad von Genauigkeit mit grosser Leichtigkeit ausführen, wie er von keiner anderen photometrischen Methode erreicht wird. Mit der in der II. Mitteilung beschriebenen Differentialmethode lassen sich

[1]) F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie, S. 169. Leipzig 1927.

mit einem Halbschatten-Polarisationsapparat noch Drehungswinkel von 0·01° mit Sicherheit messen. Diesem Winkel entspricht nach der dort angegebenen Formel ein Extinktionsunterschied von 0·00015 in den beiden Hauptschwingungsrichtungen des photoanisotropen Objekts. Nun ist es aber bekannt, dass man sich, besonders bei photographischen Schwärzungsmessungen, meistens mit einer Genauigkeit von 0·1 für die Extinktion begnügt, die für alle praktische photographische Zwecke ausreicht. Auf diese sehr groben Messungen sind fast alle photographischen Operationen zugeschnitten. Ungleichmässigkeiten in den Herstellungsverfahren, bei der Belichtung und Entwicklung der Schichten, die bei der gewöhnlichen Photographie überhaupt nicht zur Geltung kommen, können also die dichrometrischen Messungen sehr stark beeinflussen. Diese Verhältnisse, die schon bei den Versuchen über den primären Photodichroismus beachtet werden mussten, störten damals nicht sehr, weil alle Messungen an derselben Schichtstelle ausgeführt werden konnten, was bei dem induzierten Photodichroismus natürlich nicht möglich ist. In dem hier betrachteten Falle müssen daher die Messungen mehr statistisch gewertet werden. Deshalb sind auch im folgenden meist nur Tabellen und keine Kurven wiedergegeben, deren Unregelmässigkeiten allerdings reell sind, aber auf keine typischen Eigenschaften hinzuweisen scheinen. Die Zahlenwerte bedeuten die gemessenen Winkel 2α und nicht den Dichroismus selbst. Der Dichroismus lässt sich daraus durch Multiplikation mit 0·015 berechnen.

Die folgende kleine Tabelle 1 enthält Messungen an den Gaslight-Plates bei gleichartiger Behandlung. Die in einer Horizontalreihe stehenden Werte sind an demselben Plattenstreifen gemessen, und die durch eine Klammer verbundenen Streifen waren aus derselben Platte geschnitten.

Tabelle 1.

Rot II-Erregung; 1 Min.; physikalische Entwicklung vor dem Fixieren.

7·79	7·28	7·32	7·32	8·06	}
9·21	9·52	9·85	9·72	10·00	}

Rot II-Erregung; 30 Sek.; physikalische Entwicklung vor dem Fixieren.

3·77	3·36	3·78	5·60	}
5·50	5·08	4·17	5·58	}
3·91	2·75	2·98	3·30	}
3·26	2·03	3·21	3·96	}

Rot II-Erregung; 30 Sek.; chemische Entwicklung.

1·25	1·41	1·66	3·75	}
·94	·89	·74	1·15	}
·91	·87	1·01	1·20	}
·87	·85	1·16	1·86	}

Das auffallende und regelmässige Anwachsen des Dichroismus für die letzten Felder der Streifen scheint auf geringe Verdickung der Randstellen der unzerschnittenen Platte zurückzuführen zu sein, während an den Unterschieden in den zusammengehörigen Horizontalreihen vielleicht Ungleichmässigkeiten bei der Entwicklung die Schuld tragen. Um die letzten Störungen zu verkleinern, wurde bei den weiter unten zu besprechenden grossen Versuchsserien mit gemeinsamer Entwicklung der Entwickler auf das 2- bis 5fache Volumen der normalen Zusammensetzung verdünnt.

Die orientierenden Messungen über die Farbenempfindlichkeit der Platten hatten gezeigt, dass die entwickelte Schwärzung allerdings wie gewöhnlich bei photographischen nicht sensibilisierten Schichten, mit abnehmender Wellenlänge zunahm, der Dichroismus war aber in diesen schon recht dunklen Stellen nur gering und schwer zu messen. Dagegen musste im langwelligen Gebiet ziemlich reichlich belichtet werden, um merkliche Schwärzungen zu erhalten. Der Dichroismus nahm hier aber viel höhere Werte an, und es wurden daher besonders zahlreiche Versuche im Rot angestellt. Der Wert von 10° in Tabelle 1 entspricht einem Extinktionsunterschied in den Hauptschwingungsrichtungen von 0·15. Er ist so stark, dass er sich schon mit den einfachsten Hilfsmitteln, mit einem Nicol, oder sogar dadurch erkennen lässt, dass man durch die Schicht den blauen Himmel an Stellen betrachtet, an denen der Polarisationsgrad beträchtlich ist.

III. Einfluss der Erregungs- und Entwicklungszeit bei physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren.

In Tabelle 2 ist eine grosse Serie wiedergegeben, bei der die Belichtungs- und Entwicklungszeit geändert wurde. Die Entwicklung wurde mit einem auf das doppelte Volumen verdünnten physikalischen Entwickler vor dem Fixieren durchgeführt.

Zu diesen Messungen ist folgendes zu bemerken. Alle dichrometrischen Messungen wurden im Rot II (S. 89) ausgeführt. Nur bei den 30 Sekunden (1. Spalte) entwickelten war dies nicht möglich, weil bei den kurzen Entwicklungszeiten die Farbe des Entwicklungssilbers hellgelb war und erst mit zunehmender Dauer der Entwicklung über Gelbrot und Rotbraun nach Braun überging. Im Rot waren die Absorption des Silbers und daher auch der Dichroismus praktisch unmessbar. Es wurde deshalb eine Messung im Blau (ammoniakalisches Kupfersulfat, und eine zweite Küvette mit neutralem Kupfersulfat

Tabelle 2. Gaslight-Plates. Rot-II-Erregung.
Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren von verschiedener Dauer. Messung: Rot II.

Erregungs-zeit	Entwicklungszeit in Sekunden								
	30	45	60	75	105	135	165	200	240
4′	(+ ·38)	— ·32	— 1·08	— 2·28	— 4·91	— 7·40	—10·35	—12·65	*—12·90*
2′	(+ ·16)	·21	·69	1·70	3·90	5·65	7·45	8·30	*9·10*
1′	(+ ·05)	·18	·73	1·85	3·80	5·65	6·28	*7·10*	5·50
30″	—	·11	·47	1·48	2·95	*3·18*	2·85	2·25	·65
15″	—	·02	·28	·97	1·45	*1·59*	1·16	·58	·03
8″	—	—	·09	·48	*·61*	·54	·35	·07	?
4″	—	—	·04	·19	*·26*	·21	·10	?	?
2″	—	—	—	·07	*·08*	·03	·03	?	?
1″	—	—	—	—	*·04*	?	?	?	?

zur Absorption des Rot) ausgeführt, deren Ergebnisse in der 1. Spalte eingetragen wurden. In diesen Fällen hatte der Dichroismus positives, in allen anderen Fällen negatives Vorzeichen. Häufig ausgeführte Messungen im Blau, die S. 107 noch eingehender besprochen werden sollen, zeigten, dass regelmässig im Blau das Vorzeichen entgegengesetzt wie bei der Rotmessung war. Die vollständige Durchmessung der ganzen Serie im Blau wurde aber unterlassen, weil mit zunehmender Entwicklungszeit die Färbung der Schicht für die Messungen zu dunkel wurde[1]). Wegen der Gelbfärbung des Silbers bei den kurzen Entwicklungszeiten sind die Messungen nicht direkt mit den anderen zu vergleichen, sie lassen aber den allgemeinen Verlauf gut erkennen. Danach nimmt der Dichroismus, ohne Berücksichtigung des Vorzeichens, mit zunehmender Erregungszeit ziemlich regelmässig zu. Bei den längeren Erregungen kommen bei den mittleren Entwicklungszeiten kleine Abweichungen vor. In Fig. 2 ist diese Zunahme für die Entwicklungszeit von 75 Sekunden qualitativ durch das Aussehen des Dichrometerfelds dargestellt.

Für die Entwicklungsdauer ist die allgemeine Zunahme aber nicht vorhanden. Der Dichroismus geht durch ein Maximum, das in der Tabelle durch kursive Ziffern angedeutet ist, und das sich mit zunehmener Erregungszeit nach längeren Entwicklungszeiten verschiebt (qualitativ dargestellt in Fig. 3). Es zeigte sich aber, dass die gefärbten kurz erregten, aber lange entwickelten Felder, die mit ?

[1]) Photographische und lichtelektrische Messmethoden werden in diesen Fällen von Vorteil sein.

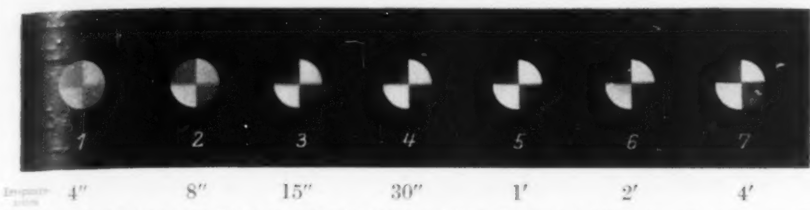


Fig. 2. Aussehen des Dichrometerfeldes (vgl. Fig. 2 der II. Mitteilung) für den 75″ entwickelten Streifen der Tabelle 2. Der Dichroismus nimmt mit zunehmender Erregungszeit bei unverändertem Vorzeichen dauernd zu (vgl. dagegen Fig. 5, S. 100).

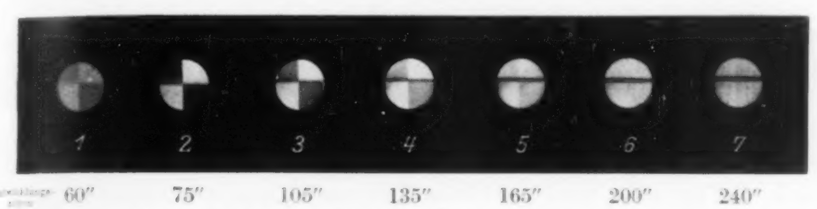


Fig. 3. Aussehen des Dichrometerfeldes bei zunehmender Entwicklungszeit für die 8″ erregten Stellen der in Tabelle 2 wiedergegebenen Streifen. Das Maximum des Dichroismus liegt bei etwa 105″. Die im Text erwähnte Doppelbrechung der lange entwickelten Streifen kommt in der starken Aufhellung der letzten Felder ohne merklichen Dichroismus zum Ausdruck. Die horizontale Trennungslinie war isotrop und daher dunkel.

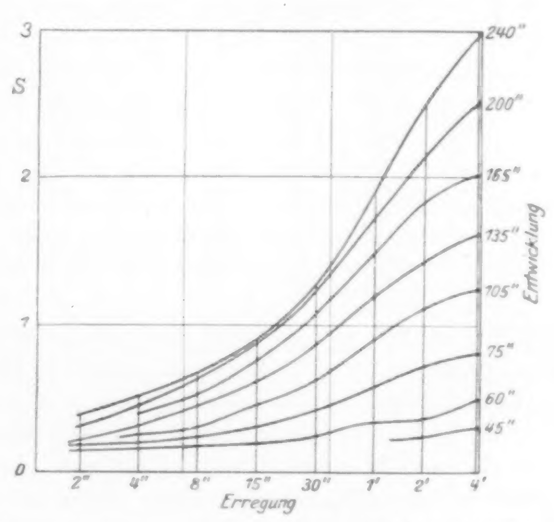


Fig. 4. Schwärzungskurven der 8 Streifen von 45″ bis 240″ Entwicklungsdauer in Tabelle 2.

bezeichnet sind, nicht isotrop waren, sondern starke Doppelbrechung mit anomaler Dispersion zeigten. Diese merkwürdige Erscheinung wurde noch nicht quantitativ untersucht.

Bei der Messung der Schwärzung derselben Streifenserie mit demselben Rotfilter, die in dem Densogramm Fig. 4 wiedergegeben ist, zeigten sich die nach photographischen Erfahrungen normalen Erscheinungen, dass die Schwärzung sowohl mit der Erregungs-, als auch mit der Entwicklungszeit zunahm. Man erkennt aber durch Vergleich mit Tabelle 2, dass für die kurz entwickelten Streifen, bei denen die Schwärzung nicht mehr genau messbar war, die Dichrometrie eine sehr viel empfindlichere Untersuchungsmethode darstellt.

IV. Einfluss von Erregungs- und Entwicklungszeit bei chemischer Entwicklung.

Qualitativ ganz ähnliche Effekte ergaben sich bei einer analogen Serie, bei der aber der Photodichroismus mit einem verdünnten Metol-Hydrochinonentwickler chemisch entwickelt wurde, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3. Gaslight-Plate. Rot-II-Erregung. Chemische Entwicklung mit Metol-Hydrochinon, verdünnt. Messung: Rot II.

Erregungs-zeit	Entwicklungszeit in Sekunden								
	15	30	45	60	75	90	120	180	300
4′	·21	1·13	1·33	1·43	1·34	1·31	1·34	1·55	*2·17*
2′	·16	1·03	1·22	1·22	1·18	1·20	1·28	1·56	*2·34*
1′	·10	·99	1·33	1·20	1·17	1·32	1·19	1·46	*1·88*
30″	—	·83	·99	1·07	1·02	1·17	1·10	*1·24*	1·09
15″	—	·71	·83	·86	·87	·94	·90	*1·02*	·29
8″	—	·48	·58	·65	·71	*·74*	*·75*	·52	·00
4″	—	·29	·43	·44	·40	*·53*	·41	·08	?
2″	—	·14	*·23*	*·24*	·22	·18	·06	?	?
1″	—	—	·13	*·18*	·05	·06	·02	?	?

Die Veränderung des (immer negativen) Dichroismus in den Vertikalreihen (Veränderung der Erregungszeit) und in den Horizontalreihen (Veränderung der Entwicklungsdauer) ist ganz ähnlich wie bei Tabelle 2. Es ist also bis auf kleine Unregelmässigkeiten bei den starken Erregungen im ersten Falle wieder eine allgemeine Zunahme, im zweiten Falle ein ausgesprochenes Maximum vorhanden. Auch die anomalen Dispersionserscheinungen bei kurzer Erregung und langer Entwicklung waren angedeutet. Im allgemeinen ist die Ver-

änderlichkeit der dichrometrischen Werte eine langsamere, wie bei der physikalischen Entwicklung, während die Schwärzung ungefähr dasselbe Bild zeigt wie Fig. 4.

Es sind dies Unterschiede, die vielleicht durch die verschiedene Quelle für das Entwicklungssilber in beiden Fällen zu erklären sind. Bei der physikalischen Entwicklung stammt es aus gelösten, frei beweglichen Silberionen und die Silberatome in statu nascendi ordnen sich leichter in die durch die polarisierte Erregung bestimmte Richtung. Bei der chemischen Entwicklung ist die Muttersubstanz das schon vorher in der Schicht vorhandene Halogensilber, das in grösseren schwerer beweglichen Komplexen oder Molekülaggregaten vorliegt, so dass der induzierte Photodichroismus nicht so hohe Werte annehmen kann.

Es lag die Möglichkeit vor, dass auch die chemische Entwicklung nur äusserlich verschieden von der physikalischen ist, und dass in diesem Falle die festen Halogensilberteilchen auf dem Umweg über gelöste silberhaltige Ionen reduziert werden. Hierfür ist eine gewisse Wahrscheinlichkeit bei den alkalischen Entwicklern, zu denen der verwendete Metol-Hydrochinonentwickler gehört, vorhanden. Sie enthalten Natriumsulfit in hoher Konzentration, das bekanntlich Halogensilber unter Bildung silberhaltiger Komplexionen löst. Wie aber schon S. 87 gesagt wurde, findet die dichroitische chemische Entwicklung auch bei Verwendung des sulfitfreien sauren Eisen-Oxalatentwicklers statt, bei dem dieser Zwischenvorgang nicht eintreten kann.

Zwei mit Eisenoxalat entwickelte Erregungsserien sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Erregungsfarbe Rot I und Rot II. Eisenoxalatentwicklung normaler Zusammensetzung. 60 Minuten entwickelt.

Farbe	Erregung										
	1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′	8′	
Rot I	—	·01	·05	·09	·16	·53	·76	1·05	1·47	1·75	Dichroismus
Rot II	?	·39	·62	1·07	1·40	1·63	2·00	2·14	2·21	2·95	immer negativ

Wegen der starken Abhängigkeit des Dichroismus von den Entwicklungsbedingungen lassen sich die Zahlen nicht direkt mit denen der Tabelle 3, die mit einem ganz anderen Entwickler erhalten wurden, vergleichen. Im allgemeinen ist der Verlauf aber derselbe. Die Unter-

schiede bei den verschiedenen Erregungsfarben, von denen Rot II mehr kurzwellige Anteile enthält als Rot I, werden mit zunehmender Erregungszeit immer geringer.

V. Entwicklung verschiedener Arten von Halogensilber.

Da bei der chemischen Entwicklung nach den letzten Ergebnissen das schon vorhandene Halogensilber direkt dichroitisch entwickelbar ist, war der Versuch von Interesse, ob eine chemische Umwandlung des Halogensilbers vor der Entwicklung die Effekte aufhebt. Wie Tabelle 5 zeigt, ist dies weder bei der physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren der Fall, noch bei chemischer Entwicklung, die bei den weiteren Versuchen immer mit Metol-Hydrochinon durchgeführt wurde.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass die Chlorsilber-Gaslight-Plates nach der Erregung in 1%iger Bromkalium- oder Jodkaliumlösung gebadet und dann gewaschen wurden. Je ein Vergleichsstreifen befand sich während derselben Zeit im Wasser.

Tabelle 5. Rot-II-Erregung. Physikalischer Entwickler auf das 2fache, chemischer Entwickler auf das 5fache Volumen verdünnt. Messfarbe: Rot II.

Entwicklungsart	Entwicklungsdauer	Halogensilber	Erregung								
			1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′
physikalisch	5′	*AgCl*	?	?	?	?	0·2	·15	3·00	4·25	7·00
	5′	*AgBr*	?	?	?	?	?	·24	1·58	4·05	9·05
	5′	*AgJ*	—	—	—	·08	·17	·40	1·20	2·00	4·85
chemisch	2′	*AgCl*	·02	·09	·38	·76	·83	1·25	1·29	1·47	1·56
	2′	*AgBr*	·02	0·4	·05	·75	·57	·78	·88	·94	1·14
	> 10′	*AgJ*	—	—	—	·03	·07	·20	·55	1·80	4·45

Der Dichroismus war in allen Fällen bei der Messung im Rot II negativ. Quantitativ lassen sich nur die gleichlange physikalisch entwickelten Streifen in Beziehung bringen. Durch Vergleich mit Tabelle 2 scheint es, als ob sich die Bromsilberschicht leichter entwickeln lässt, als die Chlorsilberschicht, und die Jodsilberschicht am schwersten. Denn beim Chlorsilber und Bromsilber zeigten die kurz erregten Felder die für vorgeschrittene Entwicklung charakteristische anomale Dispersion der Doppelbrechung, auf die S. 92 hingewiesen wurde.

Die chemische Entwicklung verlief beim Chlorsilber am schnellsten, beim Bromsilber deutlich langsamer und auf dem Jodsilberstreifen

kamen die ersten Felder erst bei 4 Minuten langer Entwicklung mit dem verdünnten Entwickler heraus. Dieser Streifen wurde dann noch 10 Minuten mit einem normalen Metol-Hydrochinonentwickler nachentwickelt, wobei sich der angegebene sehr steile Verlauf der Kurve ergab, der sehr ähnlich wie bei der physikalisch entwickelten Jodsilberplatte ist. In beiden Fällen war die Farbe des Entwicklungssilbers nach dem Fixieren deutlich grünschwarz, während alle anderen Streifen die gewöhnlich beobachtete braunschwarze Silberfarbe zeigten. Es scheint daher, dass die chemische Entwicklung des Jodsilbers unter diesen Bedingungen in der Tat eine physikalische Entwicklung ist, eine Beobachtung, die vielleicht in Beziehung zu den zahlreichen anomalen Entwicklungseffekten steht, die bei photographischen Versuchen mit Jodsilberschichten beobachtet worden sind.

VI. Einfluss von Erregungs-, Entwicklungs- und Fixierzeit bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren.

Während nach den Tabellen 2 und 4 die Veränderung des Dichroismus einen reproduzierbaren typischen Verlauf zeigt, sind die Verhältnisse bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren weniger leicht zu untersuchen. Schon LUMIÈRE und SEYEWETZ[1]) geben bei der Beschreibung ihres physikalischen Paraphenylendiaminentwicklers an, dass die Zusammensetzung und die Einwirkungsdauer des Fixierbades, ebenso wie die Dauer des Wässerns vor der Entwicklung von grossem Einfluss auf das Resultat sind. Um die silberhaltige Substanz des latenten Bildes zu schützen, wird empfohlen, ein schwach ammoniakalisches Fixierbad und auch das nachfolgende Waschwasser möglichst kurze Zeit einwirken zu lassen. Es zeigte sich, dass auch auf den induzierten Photodichroismus die Dauer des Fixierens im ammoniakalischen Bad von Einfluss ist. Dies geht aus Tabelle 6 hervor, in der die dichrometrischen Messungen verschieden lange vorfixierter Platten eingetragen sind.

Das Vorzeichen war in allen Fällen negativ. Schon an dem Aussehen der Plattenstreifen war der zerstörende Einfluss der verlängerten Fixierdauer auf die Entwickelbarkeit zu erkennen. Nur im ersten Falle, bei dem der Streifen in $^1/_2$ Minute klar ausfixiert war und dann noch $^1/_2$ Minute nachbehandelt wurde, waren alle erregten Felder nach der 5 Minuten langen Entwicklung sichtbar. Bei den länger fixierten

[1]) LUMIÈRE und SEYEWETZ, loc. cit.

Tabelle 6. Rot-II-Erregung und Messung. Nach verschieden langer Fixierdauer mit verdünntem physikalischem Entwickler 5 Minuten entwickelt.

Fixierdauer	Erregung								
	1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′
1 Min.	—	—	—	·01	·05	·11	·24	·30	·57
18 „	—	—	—	—	—	·01	·13	·22	·28 (?)
40 „	—	—	—	—	—	—	·00	·13	·68
70 „	—	—	—	—	—	—	—	·03	·53
130 „	—	—	—	—	—	—	—	·01	·28
15 Stund.	—	—	—	—	—	—	—	—	?

hörte die Sichtbarkeit etwa ein Feld vor dem ersten dichrometrisch messbaren auf. Nach 15stündigem Fixieren war auch das am stärksten erregte Feld nur ganz schwach sichtbar.

Optisch unterschieden sich die nach dem Fixieren entwickelten Felder sehr stark von den vorher entwickelten. Das Silber war in ihnen viel grobkörniger und zerstreute das Licht mit deutlich weisslicher Farbe, so dass die dichrometrische Messung erschwert wurde, weil das diffus zerstreute Licht durch den Analysator nicht ausgelöscht wurde. Die Messungen bei den am längsten erregten Feldern waren daher ziemlich unsicher. Diese Störungen waren besonders bei den deutlich trüben Gaslight-Plates vorhanden, weniger bei den klareren Lippmann-Platten.

Der Einfluss der Entwicklungsdauer nach vorherigem Fixieren auf den Dichroismus wurde an einigen Streifen untersucht, die nur 1 Minute fixiert waren (Tabelle 7).

Tabelle 7. Rot-II-Erregung und Messung. Verschiedene Dauer der Behandlung mit verdünntem physikalischen Entwickler nach kurzem Fixieren (ammoniakalisch).

Erregung	Entwicklung in Minuten				
	1·5	2·5	3·5	5	7
4′	+ ·02 (?)	— ·06	— ·23	— ·57	?
2′	— ·02	— ·06	— ·13	— ·30	— ·47 (?)
1′	— ·04	— ·10	— ·12	— ·24	— ·23 (?)
30″	— ·02	— ·05	— ·07	— ·11	— ·08 (?)
15″	·00	— ·03	— ·06	— ·05	?
8″	—	— ·02	— ·02	— ·01	?
4″	—	—	—	—	?
2″	—	—	—	—	?
1″	—	—	—	—	?

Die Uhmkerung des Vorzeichens bei kurzer Entwicklung und starker Erregung ist nicht ganz sicher. Sie gewinnt aber eine gewisse Stütze durch die Tendenz zur Umkehrung bei 2·5 Minuten Entwicklung. Die Messungen nach der längsten Entwicklung sind unsicher, weil die Flecken sehr dunkel und grobkörnig waren. Doch liegen scheinbar ähnliche Verhältnisse vor, wie in den Tabellen 2 und 4.

VII. Erregung feuchter Schichten.

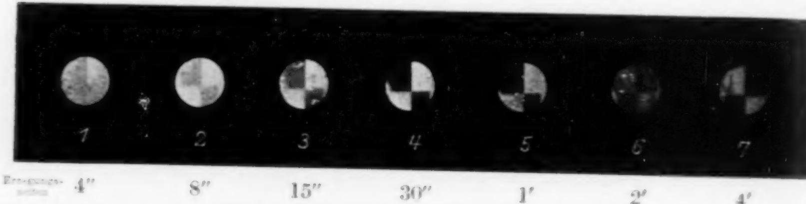
Einige merkwürdige Beobachtungen ergaben sich bei Versuchen, als die empfindlichen Schichten nicht trocken, sondern feucht erregt wurden. Sie wurden unternommen, weil sich bei den früheren Untersuchungen des primären Photodichroismus grosse Veränderungen der Effekte beim Anfeuchten der Photochloridgelatineschichten gezeigt hatten. Da nun die Schicht bei der Entwicklung in den wässerigen Lösungen immer aufquillt, scheint es wahrscheinlich, dass sich die Veränderungen des Systems durch die polarisierte Erregung in ursprünglicherer Form erkennen lassen müssen, wenn das Licht auf die schon vorher gequollene Schicht wirkt.

Die Erregung fand, wie bei den früheren Serien mit Rot II statt. Vorher lagen die Streifen 2 Stunden in destilliertem Wasser, wurden feucht in den Erregungsrahmen (II. Mitteilung, S. 396) gelegt, nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dass sie während der etwa 9 Minuten beanspruchenden Erregungsserie feucht bleiben. Nach der Erregung kamen die Streifen wieder in das Wasser und wurden gemeinsam mit physikalischem Entwickler normaler Zusammensetzung ohne vorheriges Trocknen übergossen. Nach bestimmten Zeiten wurden die einzelnen Streifen herausgenommen und mit saurem Fixierbad etwa 3 Minuten fixiert.

Tabelle 8. Rot-II-Erregung und Messung feuchter Gaslight-Plate. Entwicklung vor dem Fixieren.

Erregung	Entwicklung in Sekunden					
	15	25	40	60	90	150
4′	+ ·04	+ ·34	+ ·59	+ ·33	— ·42	— *1·55*
2′	—	+ ·14	+ ·02	— ·30	— 1·95	— *2·72*
1′	—	— ·09	— ·40	— 1·35	— *2·96*	— 1·80
30″	—	— ·11	— ·78	— *1·44*	— 1·43	— ·70
15″	—	— ·05	— ·38	— *·60*	— ·54	— ·25
8″	—	—	— ·15	— *·45*	— ·26	— ·06
4″	—	—	— ·07	— *·12*	— ·07	?
2″	—	—	— ·02	— *·06*	— ·04	?
1″	—	—	—	?	?	?

In dieser Tabelle wird ganz ausgesprochen eine Erscheinung beobachtet, die bei den früheren Serien nur angedeutet vorkam und die qualitativ in Fig. 5 in der üblichen Weise wiedergegeben ist, die Umkehrung des Vorzeichens des Dichroismus. Er ist bei kurzer Entwicklung und starker Erregung positiv, d. h. das entwickelte Silber ist in der Richtung der optischen Achse des photoanisotropen Systems durchlässiger für rotes Licht. Das positive Maximum kommt offenbar dadurch zustande, dass die Menge des dichroitischen Silbers, wie aus der sehr schwachen gelben Färbung hervorgeht[1], bei den kurzen Entwicklungszeiten nur sehr gering ist. Der ganze Habitus der Veränderung bei zunehmender Entwicklungszeit deutet darauf hin, dass zwei Effekte gegeneinander verlaufen, und dass der negativierende mit zunehmender Entwicklungs- und Erregungszeit immer mehr überwiegt.



Erregungszeiten 4″ 8″ 15″ 30″ 1′ 2′ 4′

Fig. 5. Aussehen des Dichrometerfeldes für den 40″ entwickelten feucht erregten Streifen der Tabelle 8. Der bei wachsender Erregungszeit zunächst negative Dichroismus nimmt bis zu einem Maximum bei 30″ zu, wird dann kleiner und wechselt zwischen 1′ und 2′ sein Vorzeichen. Für negatives Vorzeichen sind die Quadranten II und IV, für positives I und III dunkel (II. Mitteilung, S. 394, Anm. 2). Vgl. das andere in Fig. 2, S. 93 für die trocken erregte Schicht dargestellte Verhalten. Feld 6 ist ein Beispiel für die hohe Empfindlichkeit der dichrometrischen Messanordnung, da hier der Dichroismus den niedrigen Wert + 0·0003 hat. Trotzdem ist das charakteristische Aussehen des Feldes deutlich.

Das Minimum bei zunehmender Entwicklungszeit und schwächerer Erregung und die anomalen Erscheinungen an den durch ? angedeuteten Erscheinungen sind hier in analoger Weise wie in Tabelle 2 vorhanden.

Die Färbung nimmt in normaler Weise mit zunehmender Entwicklungszeit von Gelb über Gelbbraun, Rotbraun nach einem dunklen Schwarzbraun zu, und auch die Stärke der Färbung zeigt keine Anzeichen von irgendeiner Umkehr, die für den Dichroismus vorhanden

[1]) Einfachere Verhältnisse werden sich ergeben, wenn der relative Dichroismus DE bekannt wird. D bedeutet den Dichroismus und E die Gesamtextinktion des Silbers für eine bekannte Messfarbe.

ist. Das Densogramm sieht ganz ähnlich wie das in der Fig. 4 wiedergegebene aus. Es ist also nach diesen Versuchen sicher, dass man die photographischen Entwicklungsvorgänge mit den neuen Effekten viel feiner differenzieren kann, als mit den einfachen photographischen Operationen.

Der Nachweis, dass die Umkehrungserscheinungen wirklich direkt mit der Erregung der feuchten Schicht in Zusammenhang stehen, und nicht etwa mit der Entwicklung der nicht getrockneten Platte, geht aus dem in Tabelle 9 wiedergegebenen Versuch hervor, bei dem zwei Streifen feucht erregt wurden. Der eine wurde nach der Erregung wieder getrocknet und gemeinsam mit dem dauernd feucht gehaltenen entwickelt.

Tabelle 9. Rot-III-Erregung in feuchtem Zustand.

Entwicklung	1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′	8′
feucht. . . .	—	—	— ·09	— ·42	— 1·02	— 1·54	— ·44	+ ·85	+ 1·77	+ 2·20
trocken . . .	—	—	— ·07	— ·43	— ·80	— ·72	+ ·18	+ 1·02	+ 1·32	+ 1·18

Da auch in der zweiten Reihe die Umkehrung des Vorzeichens eintritt, ist sie für die Erregung in feuchtem Zustand charakteristisch. Eine quantitative Übereinstimmung beider Reihen war wegen der Verschiedenheiten bei der Entwicklung nicht zu erwarten, da bei dem feuchten Streifen der Entwickler in das Wasser der Schicht hineindiffundieren musste, während bei dem vor der Entwicklung wieder getrockneten ganz andere Quellungserscheinungen eintraten.

Wie empfindlich der induzierte Photodichroismus gegen veränderte Quellungszustände der Gelatine ist, geht aus folgenden Versuchsserien (Tabelle 10) hervor, in der die Vergleichsstreifen in verschiedener Weise vorbehandelt waren. Ein Gaslight-Streifen wurde in gewohnter Weise trocken erregt, ein zweiter, nachdem er 24 Stunden in destilliertem Wasser gelegen hatte und vor der Erregung getrocknet war; ein dritter Streifen kam nach der Quellung feucht zur Erregung und wurde dann getrocknet. Alle drei Streifen (1 bis 3) kamen dann zusammen trocken in den physikalischen Entwickler. Eine zweite ganz gleiche Versuchsserie (4 bis 6) wurde chemisch entwickelt.

Nach diesem Versuch beeinflusst ein vorheriges Aufquellen der Schicht den Verlauf des Dichroismus nicht in seinem Habitus, wenn die Schicht trocken zur Erregung kommt. Bei physikalischer Entwicklung ist die Platte aber viel empfindlicher geworden, während

Tabelle 10. Rot-II-Erregung und Messung. Verschiedene Vorbehandlung. Entwickler verdünnt.

Entwicklungsart	Physikalisch			Chemisch		
Entwicklungszeit	90 Sekunden			60 Sekunden		
	1	2	3	4	5	6
Erregung	trocken erregt	vorher feucht dann trocken erregt	feucht erregt dann trocken	trocken erregt	vorher feucht dann trocken erregt	feucht erregt dann trocken
4 Minuten	— 2·70	— 4·90	+ ·71	— 1·18	— 1·37	— ·42
2 „	— 2·60	— 4·25	— ·10	— 1·20	— 1·11	— ·71
1 „	— 2·85	— 4·35	— 1·02	— 1·19	— 1·12	— 1·01
30 Sekunden	— 1·75	— 3·40	— 1·09	— 1·18	— 1·02	— ·91
15 „	— ·95	— 1·65	— ·48	— ·94	— ·82	— ·67
8 „	— ·45	— ·72	— ·20	— ·71	— ·56	— ·46
4 „	— ·14	— ·16	— ·05	— ·50	— ·41	— ·27
2 „	— ·04	— ·05	?	— ·27	— ·17	— ·14
1 „	?	?	?	— ·13	— ·08	— ·05

eine ähnliche Steigerung der Empfindlichkeit bei chemischer Entwicklung nicht erkennbar ist. Bei Erregung der feuchten Schicht tritt wieder die Umkehr des Vorzeichens bei physikalischer Entwicklung auf, während bei chemischer Entwicklung ein analoger Verlauf, allerdings ohne Positivierung, wie etwa in den lange entwickelten Streifen der Tabelle 8 vorhanden ist[1]).

VIII. Einfluss verschiedener Erregungsfarben.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden fast ausschliesslich bei Erregung mit rotem Licht durchgeführt, weil die Vorversuche gezeigt hatten, dass bei allerdings geringer Allgemeinempfindlichkeit die Erscheinungen des induzierten Photodichroismus im Rot am ausgesprochensten sind. Im folgenden soll der Einfluss verschiedener Spektralgebiete bei der Erregung behandelt werden.

Hierzu wurden Imperial Gaslight-Plates mit den S. 88 erwähnten Farbfiltern erregt. Sie waren so ausgewählt, dass das hauptsächliche wirksame Spektralgebiet immer weiter nach kürzeren Wellenlängen wandert. Wenn auch nach dem Diagramm Fig. 1 die Reinheit und

[1]) Eine Diskussion dieser Beobachtungen in Beziehung zu den bekannten „Wassereffekten“ an gewöhnlichen photographischen Schichten ist an anderer Stelle beabsichtigt.

Energie der ausgefilterten Gebiete sehr verschieden ist, so dass ein quantitativer Vergleich noch nicht möglich ist, ist die Veränderung des Habitus der Erscheinung unzweifelhaft zu erkennen. Da wie bei gewöhnlichen photographischen Schichten die „Empfindlichkeit", und also die Färbung durch das Entwicklungssilber nach dem kurzwelligen Spektralgebiet stark zunahm, mussten die Entwicklungszeiten verschieden gewählt werden, damit der Dichroismus noch messbar blieb. Von einer Variation des Belichtungsintervalls wurde bei den Versuchen der Tabelle 11 abgesehen, so dass man sich im Blau und Ultraviolett schon im Gebiet starker Überexposition befindet, wenn bei denselben Belichtungszeiten im Rot noch das Stadium normaler Exposition vorhanden ist. Einige Handversuche mit blauer und ultravioletter Erregung, bei der das Licht durch Graufilter ungefähr auf $^1/_{1000}$ geschwächt war, zeigten aber, dass in diesen Fällen qualitativ ganz analoge Beziehungen des induzierten Photodichroismus zur Erregungszeit vorhanden waren. Es ist selbstverständlich, dass im weiteren Verlauf der Untersuchung für alle Spektralgebiete die Bedingungen in ähnlicher Weise wie für Rot zu variieren sind.

Tabelle 11. Imperial Gaslight-Plate. Farbiges Licht durch Filterreinigung (S. 88). Physikalische Entwicklung vor dem Fixieren. Entwicklungsdauer verschieden.

Erregungsfarbe	Entwicklungszeit in Sek.	Erregung									
		1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′	8′
Rot I	180	—	—	—	?	— ·02	— ·05	— ·27	— ·90	— 1·74	— 3·95
Rot II	90	—	— ·01	— ·07	— ·22	— ·53	— 1·09	— 2·10	— 2·85	— 3·0	— 4·3
Rot III	90	— ·13	— ·35	— ·78	— 1·57	— 2·50	— 3·55	— 3·75	— 4·15	— 7·05	— 9·85
Gelb	130	—	—	—	—	—	—	— ·01	— ·02	+ ·05	+ ·31
Blaugrün	75	—	—	—	—	·00	+ ·10	+ ·24	+ ·53	+ ·68	+ ·28
Blau	45	+ ·01	+ ·05	+ ·05	+ ·01	+ ·01	+ ·03	— ·01	— ·01	0	0
Ultraviolett	60	+ ·03	+ ·03	+ ·02	+ ·04	+ ·03	0	0	0	+ ·03	+ ·10

Die auffallende neue Erscheinung ist die Umkehrung des Vorzeichens des Dichroismus beim Übergang von langwelligen zu kurzwelligen Farben. Im Blau und Ultraviolett sind die Effekte nur schwach, weil wir uns hier schon im Solarisationsgebiet befinden. Dies geht auch aus den schwankenden Werten bei stärkeren Belich-

tungen hervor. Dagegen ist der Dichroismus im Blaugrün ausgesprochen positiv, im Rot immer negativ und im Gelb liegt ein Übergangsgebiet von negativem zu positivem Dichroismus vor.

Es war von Interesse, auch das Verhalten feuchter Schichten in den verschiedenen Farben zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 eingetragen.

Tabelle 12. Imperial Gaslight-Plate, feucht erregt. Sonstige Bedingungen wie Tabelle 11.

Erregungsfarbe	Entwicklungszeit in Sek.	Erregung									
		1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′	8′
Rot I	120	—	—	—	—	—	—	— ·08	— ·21	— 1·1	— 2·91
Rot II	75	—	—	?	— ·19	— ·63	— 1·60	— 2·08	— ·70	+ ·60	+ 2·33
Rot III	60	—	—	— ·09	— ·42	— 1·02	— 1·54	— ·44	+ ·85	+ 1·77	+ 2·20
Gelb	100	—	—	—	—	—	—	—	+ ·01	+ ·21	+ ·70
Blaugrün	60	—	—	—	+ ·02	+ ·19	+ ·50	+ ·78	+ ·10	— 1·76	— 2·52
Blau	45	+ ·07	+ ·10	± 0·00	— ·06	— ·14	— ·51	— ·70	— ·87	— 1·02	— 1·34
Ultraviolett	45	+ ·03	+ ·04	+ ·07	+ ·07	+ ·03	— ·02	— ·10	— ·19	— ·26	— ·34

Beim Vergleich der Werte für den induzierten Photodichroismus an feucht erregten Schichten mit denen der Tabelle 11, zeigt sich sofort, dass in den Anfangsstadien der Erregung die Effekte die gleichen sind: Das Vorzeichen des Dichroismus ist für die langwelligen Farben negativ und für die kurzwelligen positiv. Während aber das Vorzeichen bei den trockenen Schichten im ganzen Belichtungsintervall dasselbe bleibt, kehrt es sich bei den feucht erregten nach einiger Zeit um. Diese Umkehrung des Vorzeichens beiRoterregung ist in Tabelle 8 schon beschrieben worden. Die Tabelle 12 zeigt aber, dass dies für fast alle Farben gilt. Die beiden Ausnahmen bei den sehr dunklen Farben Rot I und Gelb sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Energie innerhalb des Erregungsintervalls noch nicht für die Umkehrung ausreichte.

Die in den Tabellen 11 und 12 zum Vorschein kommende entgegengesetzte Wirkung des langwelligen und kurzwelligen Spektralgebiets ist ein neuer Fall der antagonistischen Wirkung von Rot und Blau bei photochemischen und photographischen Prozessen. Sie wurde

in noch reinerer Form von ELVEGÅRD[1]) für den primären Photodichroismus der Photochloride beobachtet, und es geht hieraus die nahe Beziehung zwischen dem primären und induzierten Photodichroismus hervor.

Es ist in Analogie zu den erwähnten Versuchen über den primären Photodichroismus durchaus zu erwarten, dass ein ziemlich enges Spektralgebiet existiert, in dem bei polarisierter Erregung überhaupt kein Photodichroismus entwickelbar ist. Photographisch interessant ist es nun, dass gerade im Grün, wo dies Umschlagsgebiet liegt, seit langer Zeit ein Empfindlichkeitsminimum fast aller photographischen Schichten ohne und mit Sensibilisierung beobachtet wird, das wegen der Einbuchtung der spektralen Schwärzungskurve als „Grünsattel“ bezeichnet wird. Es ist nicht ausgeschlossen, dass durch die genauere Untersuchung der hier beschriebenen Erscheinung die Ursachen dieses merkwürdigen „Grünsattels“ aufgefunden werden.

Versuche über den Einfluss der verschiedenen Farben auf die Imperial Gaslight-Plates mit chemischer und physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren ergaben weniger klare Effekte als mit physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren. Die Tabellen sollen deshalb hier nicht mitgeteilt werden.

Bei der chemischen Entwicklung war der Dichroismus in den roten und gelben Farben wie in Tabelle 3 dauernd negativ. Im Blaugrün, Blau und Ultraviolett hatte sich so viel Entwicklungssilber abgeschieden, dass keine Messungen mehr möglich waren. Ausserdem waren die Platten weitgehend solarisiert. Versuche bei stark herabgesetzter kurzwelliger Belichtung ergaben schwachen negativen Dichroismus, der in ähnlicher Weise wie die Schwärzungskurve zu- und abnahm.

Bei physikalischer Entwicklung nach dem Fixieren ergaben sich für die langwelligen Erregungsfarben dichroitische Effekte, die wie in Tabelle 6 immer negativ und stark abhängig von der Fixierzeit waren. Nach Erregung mit kurzwelligem Licht zeigten die Schichten sehr starke Solarisation mit doppelter Umkehr. Der schwache negative Dichroismus schwankte in derselben Art wie die sichtbare Färbung.

Ein wesentlicher Grund für die schwachen photodichroitischen Effekte im kurzwelligen Spektralgebiet ist in der Tatsache zu erblicken, dass die bisher behandelten Gaslight-Plates merklich getrübt

[1]) E. ELVEGÅRD, Diss. Leipzig 1929. Vgl. auch die folgende IV. Mitteilung.

waren und die diffuse Lichtzerstreuung und Depolarisation des Erregungslichts nimmt nach dem Violett stark zu. Dass aber auch im kurzwelligen Gebiet recht starke Effekte zu erhalten sind, geht schon aus den in der II. Mitteilung besprochenen ersten Messungen und aus den in Tabelle 13 zusammengestellten Versuchen hervor, die an ziemlich klaren Bromsilber-Lippmann-Platten ausgeführt wurden.

Tabelle 13. *AgBr*-Lippmann-Valenta-Platten. Erregung mit verschiedenen Farben. Physikalische Entwicklung vor und nach dem Fixieren (Fixierdauer 5 Minuten); chemische Entwicklung. Entwickler normaler Zusammensetzung.

Entwickler	Entwicklungsdauer in Min.	Erregung								
		Rot III		Gelbgrün		Blau		Ultraviolett		
		2′	4′	2′	4′	2′	4′	1′	2′	4′
Physikalisch vor dem Fixieren	3	−1·52	−1·75	+ ·60	+ ·22	− ·92	− ·69	− ·61	− ·70	−1·09
Physikalisch nach dem Fixieren	6	− ·17	− ·16	−1·28	−1·00	?	?	?	?	− ·63
Chemisch	1	—	—	− ·04	+ ·30	+ ·35	+ ·24	?	?	− ·67

Die Farbfilter waren weniger abgestuft als bei den Versuchen der Tabellen 11 und 12, und zwar wurde Rot III, ein sehr helles Gelbgrün (3 cm³ Kupfersulfat, gesättigt + Gelbglas von Schott, Fig. 1, "Gelbgrün"), Blau und Ultraviolett verwendet. Alle Farben wirkten auf denselben Plattenstreifen, und je ein Streifen wurde physikalisch vor und nach dem Fixieren und chemisch entwickelt.

Die Messungen stammen aus einem früheren Stadium der Untersuchung und haben nur einen orientierenden Wert. Es ist zu erwarten, dass die Ergebnisse klarer werden, wenn sie mit reinerem Licht und innerhalb eines weiteren Erregungsintervalls wiederholt werden. Deutlich erkennt man aber aus ihm das Auftreten des induzierten Photodichroismus in den kurzwelligen Spektralgebieten. Auf die Tatsache, dass diese nicht sensibilisierten Lippmann-Platten bei chemischer Entwicklung für das ziemlich helle Rot III überhaupt nicht empfindlich waren, sei hier nur hingewiesen.

Ebenso möge noch eine andere qualitative Erscheinung hier kurz erwähnt werden. Wenn man die LIPPMANN-Platten nach einem von LÜPPO-CRAMER[1]) angegebenen Rezept, besonders reich an einem Gemisch von *AgBr* und *AgJ*, herstellte, wurden auf den physikalisch nach dem Fixieren entwickelten trockenen Plattenstreifen ausgesprochene Oberflächenfarben beobachtet. Diese metallischen Reflexionsfarben waren deutlich verschieden, je nachdem mit weissem, blauem oder ultraviolettem Licht erregt worden war. Die spezifische Wirkung der verschiedenen Farben zeigt sich daher auch ohne Polarisationsbeobachtungen. Hierüber soll später weiteres berichtet werden.

IX. Einfluss verschiedener Farben bei den Dichrometermessungen. Einfluss der Verstärkung.

Schon an früherer Stelle (S. 85) wurde darauf hingewiesen, dass eine erschöpfende Untersuchung des induzierten Photodichroismus nicht nur verlangt, dass die Erregung möglichst weitgehend variiert wird, sondern dass dasselbe auch für die Messung des Dichroismus gilt. Erst dann wird man Rückschlüsse auf die Form der entwickelten Silbermicelle ziehen können. Bis jetzt wurden die Messungen fast ausschliesslich in rotem oder weissem Licht gemacht. Einige orientierende Versuche über den Dichroismus in verschiedenen Farben sind in der Tabelle 14 zusammengestellt.

Es wurden einige Gaslight-Plattenstreifen, deren Dichroismus im Rot schon in Tabelle 10, S. 102, diskutiert wurde, auch im Grün und Blau gemessen. Als Farbfilter bei der Messung im Dichrometer wurden die Rot-Grün-Blaufilter von WRATTEN und WAINRIGHT für Dreifarbenphotographie verwendet. Sie waren bei der vorhandenen starken Dispersion des Dichroismus allerdings noch lange nicht rein genug, ermöglichten aber die orientierenden Versuche. Nach der Messung wurden dann die Plattenstreifen mit einem gewöhnlichen photographischen Quecksilberverstärker verstärkt und dann noch einmal gemessen. (Sie wurden zunächst mit Sublimatlösung ausgebleicht und dann mit Ammoniak geschwärzt.) Schon in der I. Mitteilung wurde darauf hingewiesen, dass durch eine solche Behandlung der reine primäre Photodichroismus vollkommen verschwindet. Für den induzierten Photodichroismus ist das natürlich nicht zu erwarten, da neues Silber in der Schicht entstanden ist.

[1]) LÜPPO-CRAMER, loc. cit., S. 86.

Tabelle 14. Streifen 4 und 1 trocken, Streifen 3 feucht rot erregt (vgl. Tabelle 10). Streifen 4 chemisch, Streifen 1 und 3 physikalisch vor dem Fixieren entwickelt. Alle Streifen im Rot, Grün und Blau (a, b, c), und dann nach der Quecksilberverstärkung im Rot (d) gemessen. Die a-Werte sind schon in Tabelle 10 enthalten.

Streifen Nr.	Messart	Messfarbe	Roterregung								
			1″	2″	4″	8″	15″	30″	1′	2′	4′
4 Trocken, chemisch entwickelt	a	Rot	— ·13	— ·27	— ·50	— ·71	— ·94	—1·18	—1·19	—1·20	—1·18
	b	Grün	— ·05	— ·16	— ·33	— ·54	— ·83	— ·96	— ·92	— ·91	— ·88
	c	Blau	?	+ ·05	+ ·10	+ ·27	+ ·38	+ ·47	+ ·57	+ ·80	+ ·83
	d	Rot	?	— ·02	— ·08	— ·07	— ·12	— ·12	— ·16	— ·23	— ·22
	a/c		—	5·4	5·0	2·6	2·5	2·5	2·1	1·5	1·4
	a/d		—	13·5	6·3	10·0	7·8	10·0	7·4	5·2	5·4
1 Trocken, physikalisch entwickelt	a	Rot	—	— ·04	— ·14	— ·45	— ·95	—1·75	—2·85	—2·60	—2·70
	b	Grün	—	?	?	— ·19	— ·41	— ·87	—1·48	—1·66	—1·71
	c	Blau	—	—	—	+ ·15	+ ·37	+ ·56	+ ·83	+ ·82	+ ·89
	d	Rot	—	—	—	— ·02	— ·02	— ·06	— ·09	— ·10	— ·10
	a/c		—	—	—	3·0	2·6	3·1	3·4	3·2	3·0
	a/d		—	—	—	22	47	29	32	26	27
3 Feucht, physikalisch entwickelt	a	Rot	—	—	— ·05	— ·20	— ·48	—1·09	—1·02	— ·10	+ ·71
	b	Grün	—	—	—	— ·04	— ·11	— ·41	— ·79	— ·37	+ ·13
	c	Blau	—	—	—	+ ·08	+ ·15	+ ·35	— ·16?	± ·0?	— ·30?
	d	Rot	—	—	—	— ·02	— ·03	— ·04	— ·02	± ·00	+ ·03
	a/c		—	—	—	2·5	3·2	3·1	6·4?	—	2·4
	a/d		—	—	—	10	16	27	50	—	24

Es wurden die trocken im Rot erregten Streifen (4 und 1) der Tabelle 10 nach chemischer und physikalischer Entwicklung vor dem Fixieren, und der feucht erregte Streifen 3 nach physikalischer Entwicklung in der beschriebenen eingehenderen Weise untersucht. In der Tabelle ist der Dichroismus der unveränderten Streifen in den drei Farben und die verstärkten Platten im Rot eingetragen. Ausserdem wurde bei allen Streifen das Verhältnis der Dichrometerwerte für Rot und Blau (ohne Berücksichtigung des Vorzeichens) bei den unveränderten Platten, und für die Rotwerte bei den unveränderten und verstärkten Streifen berechnet.

Dichrometrische Messungen nach Art der Tabelle 14 sind in verschiedener Hinsicht recht aufschlussreich. Sie zeigen, dass der Verlauf der Erscheinungen bei Kenntnis des Dichroismus nur in einer Farbe noch nicht erschlossen werden kann. So ist bei dem chemisch entwickelten Streifen 4 im Rot nach 30 Sekunden Erregungszeit eine Art Sättigung erreicht. Die Messungen im Blau belehren aber, dass dies nur scheinbar ist. Denn für diese Farbe nimmt der Dichroismus mit der Erregung dauernd zu. Im Grün zeigt sich ein flaches Minimum bei 30 Sekunden. Der Wechsel des Vorzeichens vom Rot zum Blau scheint allerdings eine ganz regelmässige Erscheinung zu sein.

Dass der Aufbau der anisotropen Silberteilchen bei chemischer und physikalischer Entwicklung verschieden ist, geht daraus hervor, dass das Verhältnis $\frac{a}{c}$ bei Streifen 4 mit zunehmender Erregungszeit immer kleiner wird, während es bei den beiden physikalisch entwickelten Streifen 1 und 3, die allerdings unter ganz verschiedenen Bedingungen erregt wurden, praktisch konstant ist. (Die Blauwerte $3c$ waren in den sehr dunklen letzten Feldern nur schwer messbar.) Auf der anderen Seite scheint es, dass das Verhältnis Rot:Grün (in der Tabelle nicht berechnet) bei chemischer Entwicklung ziemlich konstant ist, bei der physikalischen aber mit zunehmender Erregung deutlich abnimmt.

Der feucht erregte Streifen 3 der Tabelle 14 zeigt die nach Tabelle 8, S. 99, bekannte charakteristische Umkehrung des Vorzeichens mit zunehmender Erregung nicht nur für die Rotmessung, sondern auch für die anderen Farben und nach der Verstärkung. Die Zahlenwerte zeigen aber, dass der Wechsel des Vorzeichens für die drei Farben bei verschiedenen Erregungszeiten liegt.

Noch deutlicher geht der grosse Unterschied im Bau der anisotropen Teilchen bei chemischer und physikalischer Entwicklung aus den Werten für $\frac{a}{d}$ hervor, die die Veränderung des Dichroismus durch die „Verstärkung" wiedergeben. Bei der chemischen Entwicklung ist der nach der Verstärkung noch erhaltene Bruchteil der induzierten Photoanisotropie viel bedeutender, als nach physikalischer Entwicklung. Es ist durchaus zu erwarten, dass Versuche der hier angedeuteten Art erheblich sicherer als einfache Schwärzungsmessungen die Entscheidung erbringen werden, in welcher Art die chemische Entwicklung verläuft. Hierauf wurde schon S. 97 hingewiesen.

X. Weitere Beobachtungen.

Wieder andere Zahlenwerte für den Photodichroismus erhält man, wenn nicht nur die Farben des Messlichts, sondern auch der Zustand der Schicht bei der Messung variiert wird. Es war schon aus der Untersuchung des primären Photodichroismus bekannt, dass er in einer trockenen Schicht anders war als in einer feuchten (vgl. I. Mitteilung, S. 384). Ganz ähnliche Verhältnisse treten auch beim entwickelten induzierten Photodichroismus auf. In vielen Fällen, aber nicht in allen, ist der gemessene Wert in der trockenen Schicht der höhere. Besonders starke Unterschiede wurden bei der physikalischen Entwicklung nach dem Fixieren beobachtet. In diesen Systemen fand auch beim Eintrocknen der Gelatineschichten eine Vertiefung der Farbe durch Verschiebung des Absorptionsgebiets nach Rot ein, wie es nach der Veränderung der „optischen Packungsdichte" (vgl. I. Mitteilung, S. 384) beim Eintrocknen zu erwarten ist. Auch treten hier bei verschiedenen Erregungs- und Entwicklungszeiten sehr starke Veränderungen der Farbe des abgeschiedenen Silbers von Gelb über Rot bis Blau ein.

Diese Variabilität der Farbe war bei der physikalischen Entwicklung vor dem Fixieren und bei chemischer Entwicklung erheblich geringer. Das Silber hatte meistens eine gelbe bis braune Farbe, die sich durch das nachträgliche Fixieren und auch beim Trocknen nicht wesentlich änderte. Hand in Hand hiermit geht auch eine geringere Veränderung des gemessenen Dichroismus durch die Nachbehandlungen des Fixierens und Trocknens. Es liegen viel quantitative Messungen über diese Effekte vor, deren Wiedergabe unterbleiben soll, bis sich eine grössere Einheitlichkeit herausgestellt hat.

Rückschlüsse auf den Zustand der gefärbten Teilchen lassen diese Beobachtungen aber jetzt schon zu. Die Konstanz von Farbe und Dichroismus nach dem Fixieren zeigt nämlich, dass sie anderer Natur sind, wie die früher untersuchten angelaufenen Auskopierschichten, die gleichfalls aus Halogensilber und Silber in Gelatine bestanden. Diese Photochloridsysteme zeigten beim Fixieren und Anfeuchten ganz charakteristische Verschiebungen der Farben und der primäre Photodichroismus verwandelte sich in sekundären.

Die Lebensdauer der induziert dichroitischen Effekte ist von derselben Grössenordnung, wie sie schon für den primären Photodichroismus beobachtet wurde. Wenn auch die Beobachtungsperiode erst einige Monate im Gegensatz zu Jahren beim primären Effekt betrug, so kann es als wahrscheinlich gelten, dass die Effekte in trockenen Gelatinesystemen quantitativ praktisch unveränderlich sind. Über die Beständigkeit des induzierten Photodichroismus in feuchten Schichten sind Versuche im Gange.

Diese Beständigkeit der photodichroitischen Systeme deutet darauf hin, dass in der Gelatine selbst innerhalb der kleinsten Abstände der Teilchen des färbenden Micells, die kleiner als die Lichtwellenlängen sind, die Deformationen, die durch die primäre Erregung den Gebilden aufgezwungen sind, sich nicht merklich durch Diffusion ausgleichen.

XI. Schluss.

Es schien notwendig, die ersten quantitativen Messungen über den induzierten Photodichroismus an photographischen Schichten ausführlicher zu besprechen, als es sonst im Rahmen dieser Zeitschrift üblich ist. Trotzdem soll eine speziellere theoretische Diskussion der Ergebnisse hier unterbleiben, weil es sich zunächst nur um Anfangsbeobachtungen an einer neuen Erscheinung handelt, deren Komplikation sich wahrscheinlich bei erschöpfender Durchuntersuchung (vgl. S. 85) erheblich vergrössern wird.

Der allgemeine Habitus der Effekte, die sich im primären, sekundären und induzierten Photodichroismus optisch verfolgen lassen, ist von einer sehr mannigfaltigen spezifischen Variabilität, die an biologische Vorgänge erinnert. Die Ähnlichkeit scheint aber nicht nur eine äusserlich zufällige zu sein. Auf Grund zahlreicher weiterer Beobachtungen, über welche in den folgenden Mitteilungen berichtet werden soll, verstärkt sich vielmehr die Vermutung, die schon am Schluss der II. Mitteilung ausgesprochen wurde, dass sich hier eine wichtige

Zwischenstufe bei chemischen Vorgängen der Erkenntnis darbietet, die bis jetzt noch keine Beachtung gefunden hat. Sie tritt wahrscheinlich bei fast allen Vorgängen auf, die man als „spezifisch" zu bezeichnen pflegt, und für die noch keine brauchbare Deutung existiert. Chemische und physikalische Elementarprozesse sind ihrer Natur nach unspezifisch. Man beobachtet aber in sehr zahlreichen Fällen durch sie hervorgerufene spezifische Veränderungen der Systeme, z. B. die hier beobachteten Anpassungen an Schwingungsrichtung und Farbe. Immer ist aber dann das System kolloidal. Wir vermuten nun, dass in allen diesen Fällen die primäre Wirkung des auslösenden Elementarprozesses in einer „Micellardeformation" besteht, die schon am Schluss der I. Mitteilung definiert wurde. Da ein Micell als typisch amorphes, nicht kristallinisches Gebilde, das aus zahlreichen Einzelmolekülen besteht, in der verschiedenartigsten Weise deformierbar ist, so entspricht jedem Elementarprozess eine ganz bestimmte Deformierung des Micells, wodurch weitere Folgeprozesse in spezifischer Weise zum Ablaufen gezwungen werden können. Bei einer durch polarisierte Bestrahlung bewirkten gerichteten Micellardeformation sind wir durch den primären Photodichroismus mit feinen Messmethoden imstande, die Veränderung des Micells selbst optisch zu verfolgen, und durch den induzierten Photodichroismus die weitere Beeinflussung der Folgeprozesse.

In den folgenden Mitteilungen werden neue Beobachtungen am primären Photodichroismus in Photochlorid- und Farbstoffschichten beschrieben werden, die weitere Einblicke in die Art der Micellardeformation ermöglichen.

Leipzig, Photochem. Abt. d. Physikal.-chem. Instituts.
Mai 1929.

Über Para- und Orthowasserstoff.

Von

K. F. Bonhoeffer und P. Harteck.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 5. 29.)

Inhaltsangabe.

A. Einleitung.

Wir haben in einigen kurzen Mitteilungen bereits über Versuche berichtet, in denen es uns gelungen ist, die Zerlegbarkeit des gewöhnlichen Wasserstoffs in zwei Komponenten experimentell nachzuweisen[1]). Die eine der beiden Komponenten (Parawasserstoff) liess sich leicht rein darstellen. Wir konnten eine Reihe ihrer Eigenschaften untersuchen. Das von uns gewonnene experimentelle Material lässt jetzt eine eingehendere Darstellung zu.

Die beiden Wasserstoffarten, aus denen der normale Wasserstoff besteht, sind von der neuen Quantentheorie vorausgesagt worden.

Wesentlich für diese Erkenntnis, die nur schrittweise gewonnen wurde, war dabei erstens der sogenannte Intensitätswechselsatz in Molekülspektren von Mecke[2]) und seine Deutung auf Grund der Quantenmechanik von Heisenberg[3]) und Hund[4]), und zweitens der

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1929. Naturwiss. 17, 182, 321. 1929. Vgl. auch A. Eucken, Naturwiss. 17, 182. 1929. [2]) R. Mecke, Physikal. Ztschr. 25, 597. 1924. Z. Physik 31, 709. 1925. [3]) W. Heisenberg, Z. Physik 41, 239. 1927. [4]) F. Hund, Z. Physik 42, 93. 1927.

von EUCKEN[1]) und anderen gemessene Rotationsabfall der spezifischen Wärmen und seine Deutung durch DENNISON[2]).

Zur Erleichterung des Verständnisses sei kurz der bekannte Zusammenhang hier wiederholt. Betrachtet man ein molekulares Gebilde, das mehrere Teilchen derselben Art in gleicher Bindung enthält, wie z. B. ein Atom, das mehrere Elektronen besitzt, oder ein Molekül, in dem sich gleiche und gleichgebundene Atome befinden, so treten nach HEISENBERG[1]) in der neuen Quantentheorie besondere Verhältnisse auf. Wir besprechen der Einfachheit halber nur Fälle, bei denen zwei gleiche Teilchen vorhanden sind, d. h. also von den Atomen das Helium und von den Molekülen die zweiatomigen. Von diesen soll uns insbesondere das Wasserstoffmolekül beschäftigen.

Die Eigenfunktionen der SCHRÖDINGERschen Differentialgleichung von solchen Gebilden zeichnen sich durch gewisse Symmetrieeigenschaften aus. Behandeln wir die Teilchen — Elektronen im Heliumatom, Atomkerne im zweiatomigen Molekül — als exakt gleich, so zerfallen nämlich die Eigenfunktionen, die Funktionen sämtlicher Koordinaten sämtlicher Teilchen sind, in zwei Systeme. Vertauscht man die Koordinaten der beiden gleichen Teilchen, so bleibt im einen System das Vorzeichen der Eigenfunktion erhalten (symmetrisches System), im anderen System kehrt es sich dagegen um (antisymmetrisches System). So lautet z. B. die Eigenfunktion des symmetrischen Heliumsystems (Parhelium) angenähert:

$$\psi^{+}(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_a(x_1 y_1 z_1)\,\psi_b(x_2 y_2 z_2) + \psi_a(x_2 y_2 z_2)\,\psi_b(x_1 y_1 z_1)\}.$$

wobei ψ_a und ψ_b Wasserstoffeigenfunktionen in verschiedenen Quantenzuständen, x_1, y_1, z_1 bzw. x_2, y_2, z_2 die Koordinaten der beiden Elektronen bedeuten. Vertauscht man x_1 mit x_2, y_1 mit y_2 usw., so behält die Funktion ψ^{+} ihr Vorzeichen.

Die angenäherte Funktion des antisymmetrischen Systems (Orthohelium) heisst:

$$\psi^{-}(x_1 y_1 z_1 x_2 y_2 z_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{\psi_a(x_1 y_1 z_1)\,\psi_b(x_2 y_2 z_2) - \psi_a(x_2 y_2 z_2)\,\psi_b(x_1 y_1 z_1)\}.$$

Das Vorzeichen kehrt sich beim Vertauschen von x_1 mit x_2 usw. um.

[1]) A. EUCKEN, Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. 1912, S. 141. [2]) P. M. DENNISON, Proc. Royal Soc. London **115**, 483. 1927.

Die Bewegungen der Kerne im Wasserstoffmolekül kann man durch die Rotationsbewegung einer starren Hantel idealisieren[1]). Betrachten wir die Rotationsbewegung um eine raumfeste Achse[2]), so tritt auch hier wieder ein symmetrisches und ein antisymmetrisches Eigenfunktionssystem als Lösung der SCHRÖDINGERschen Gleichung auf. Wählt man als Koordinaten den Drehwinkel φ der Kernverbindungslinie, so lauten die Eigenfunktionen des symmetrischen Systems (Parasystems)

$$\psi^{+} = \left.\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\right\} n\varphi,$$

wobei $n = 0, 2, 4 \ldots$, die des antisymmetrischen (Orthosystems)

$$\psi^{-} = \left.\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\right\} n\varphi,$$

wobei $n = 1, 3, 5, 7 \ldots$ ist. Hierbei bedeutet n die Rotationsquantenzahl. Einer Vertauschung der Kernkoordinaten entspricht eine Veränderung von φ um π. Man sieht unmittelbar, dass dabei das antisymmetrische System das Vorzeichen ändert, das symmetrische dieses beibehält. Wesentlich ist nun, dass zwischen einem antisymmetrischen und einem symmetrischen System keine Übergänge stattfinden können. Jedes System besteht für sich isoliert. Das Integral, erstreckt über den gesamten Konfigurationsraum τ,

$$\int (\Sigma x)\, \psi^{+} \psi^{-} d\tau,$$

das in erster Näherung die Intensität eines Übergangs zwischen symmetrischen und antisymmetrischen Systemen misst, ist exakt gleich Null.

Aber auch alle höheren Momente, die Strahlungsübergänge veranlassen könnten, verschwinden. Daher darf auch durch Stoss kein Übergang vorkommen. Dieses Übergangsverbot ist strenger, als irgendein anderes der alten Quantentheorie.

Zu der Existenz der beiden Systeme und dem Übergangsverbot zwischen ihnen ist nun folgendes zu bemerken. In den voranstehenden Ausführungen sind die Elektronen als einfache Punktladungen behandelt, ohne dem Vorhandensein ihres magnetischen Moments Rechnung zu tragen. Dieses Moment modifiziert aber die Überlegungen in ganz bestimmter Weise. Erfahrungsgemäss ist das Parasystem des Heliums ein Singulettspektrum, das Orthosystem ein Triplettspektrum.

---

[1]) Von der Schwingungsbewegung der Kerne können wir absehen (HEISENBERG, loc. cit.). [2]) Für den Rotator mit freier Achse gilt alles analog.

Im Bilde der Atommodelle heisst das: Im symmetrischen (Parasystem) stehen die Elektronenmagnete antiparallel, im antisymmetrischen (Orthosystem) parallel. Man kann leicht zeigen, dass gerade diese Tatsache den Forderungen des PAULI-Prinzips entspricht. Erfahrungsgemäss tritt andererseits das Parasystem des Wasserstoffspektrums mit dem dritten Teil der Intensität des Orthospektrums auf [Intensitätswechselsatz von MECKE[1])]. Es liegt nun nahe, mit HEISENBERG[2]) und HUND[3]) dieses Intensitätsverhältnis 1:3 durch die Annahme zu erklären, dass die dreifache Intensität durch das Zusammenfallen dreier Linien entsteht, und dass ähnliche Verhältnisse wie beim Heliumatom vorliegen. Nimmt man nämlich an, dass dem Wasserstoffkern analog dem Elektron ein magnetisches Moment zukommt, und wendet man das PAULI-Prinzip auch auf die Kerne an, so erhält man das Intensitätsverhältnis der Paralinien zu den Ortholinien direkt gleich 1:3[4]). Man kann also sagen, dass das PAULI-Prinzip fordert, dass die mit geraden Rotationsquantenzahlen rotierenden Moleküle antiparallel gestellte Kernmagnete haben (Parawasserstoff), die mit ungeraden rotierenden parallel gestellte Kernmagnete (Orthowasserstoff), und dass die Erfüllung dieser Forderung sich in dem von MECKE beobachteten Intensitätswechsel ausdrückt.

Durch das Vorhandensein des magnetischen Moments wird die Strenge des Übergangsverbots gemildert. Die magnetischen Kräfte bewirken, dass die oben betrachteten Eigenfunktionen nicht mehr exakt symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind. Auch dieses steht im Einklang mit der Erfahrung, da beim Helium schwache Übergänge sowohl durch Strahlung wie durch Stoss bekannt sind.

Auf die Frage, wie streng das Übergangsverbot zwischen Ortho- und Parasystem beim Wasserstoff ist, hat DENNISON eine Antwort gegeben[5]). Im Anschluss an eine Arbeit von HUND[6]) untersuchte er den von EUCKEN[7]) u. a. gemessenen Rotationsabfall der spezifischen Wärme. Bekanntlich war es früher trotz vieler Versuche nicht geglückt, den gefundenen Verlauf der spezifischen Wärme zu deuten. DENNISON zeigte nun zunächst, dass mit dem von der Bandenanalyse gelieferten neuen Wert des Trägheitsmoments[8]) nach den bisherigen Methoden der Verlauf nicht einmal qualitativ wiedergegeben wird.

---

[1]) R. MECKE, loc. cit. [2]) W. HEISENBERG, loc. cit. [3]) F. HUND, loc. cit. [4]) Die Kleinheit der magnetischen Kräfte der Kerne reicht für eine Aufspaltung nicht aus. [5]) D. M. DENNISON, loc. cit. [6]) F. HUND, loc. cit. [7]) A. EUCKEN, loc. cit. [8]) TAKEO HORI, Z. Physik 44, 834. 1927.

Die theoretische Kurve gibt im Gegensatz zur experimentellen ein scharfes Maximum, wie es auf einer graphischen Darstellung, die einer Arbeit von Herrn BEUTLER[1]) entnommen ist, zu sehen ist.

Nimmt man dagegen an, der gewöhnliche Wasserstoff sei ein Gemisch von Para- und Orthowasserstoff im Verhältnis 1:3, und dieses Verhältnis verändere sich bei sinkender Temperatur während der Messung der spezifischen Wärme nicht, so gelangt man zu exakter Übereinstimmung. Das Verhältnis 1:3 für die Mischung von Para- und

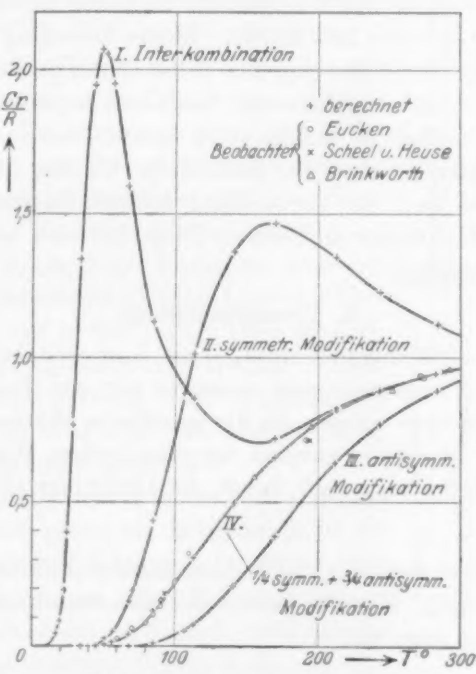


Fig. 1. Die Rotationswärme des Wasserstoffs.

Orthowasserstoff bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen entspricht der Gleichgewichtseinstellung. Man kann, da man das Trägheitsmoment und die statischen Gewichte der einzelnen Rotationsquantenzustände kennt, für jede Temperatur das Gleichgewichtsverhältnis angeben. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht von 1:3 allmählich immer mehr zugunsten von Parawasserstoff. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist es (je nach

[1]) H. BEUTLER, Z. Physik **50**, 581. 1928.

dem Sauerstoffgehalt) annähernd 1:1, bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs 99·7:0·3. Die Annahme DENNISONS, dass bei der Messung der spezifischen Wärme der Wasserstoff auch bei tiefen Temperaturen Para- und Orthowasserstoff im Verhältnis 1:3 enthalte, bedeutet also, dass sich während der Dauer der Messung keine Tendenz zur Einstellung des Gleichgewichts bemerkbar macht, und dass der untersuchte Wasserstoff ein nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System ist. Nach dieser Theorie sollte sich also die spezifische Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen möglicherweise im Laufe der Zeit ändern. Einem Vorschlag von DENNISON folgend, hat EUCKEN[1]) dies geprüft. Seine ersten positiven Ergebnisse veröffentlichte er in unmittelbarem Anschluss an unsere Mitteilung in den Naturwissenschaften, welche einen kurzen Auszug des gleichzeitig eingereichten Akademieberichts darstellt[2]). Uns lag daran, eine möglichst handliche und für Verwendung kleiner Gasmengen geeignete Methode des Nachweises zu finden. Diese bot sich in einer Wärmeleitfähigkeitsmessung.

B. Versuchsmethode.

Die Wärmeleitfähigkeit eines Gases lässt sich bei beschränkten Gasmengen viel bequemer und, wenn es nur auf Relativzahlen ankommt, auch genauer messen als die spezifische Wärme. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist ceteris paribus der spezifischen Wärme c_v proportional und mit ihr verknüpft durch die Gleichung (1)

$$\lambda = k \cdot \eta \cdot c_v, \tag{1}$$

wobei η die innere Reibung und k einen Zahlenfaktor von der Grössenordnung 1 darstellt. k ist für jedes Gas etwas verschieden. Für reinen Parawasserstoff folgt aus (1)

$$\lambda_{\text{para}} = \frac{k_{\text{para}} \cdot \eta_{\text{para}} \cdot c_{v\,\text{para}}}{k_{\text{normal}} \cdot \eta_{\text{normal}} \cdot c_{v\,\text{normal}}} \cdot \lambda_{\text{normal}},$$

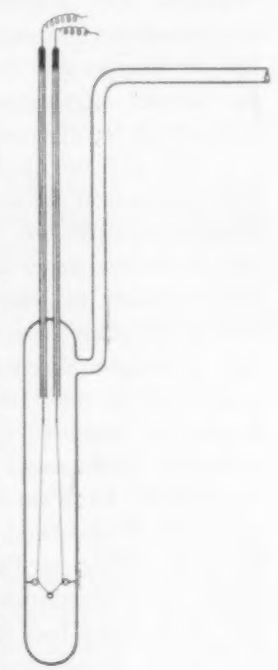
oder, da mit guter Näherung sicherlich $\eta_{\text{para}} = \eta_{\text{normal}}$ ist:

$$\lambda_{\text{para}} = \frac{k_{\text{para}}}{k_{\text{normal}}} \cdot \frac{c_{v\,\text{para}}}{c_{v\,\text{normal}}} \cdot \lambda_{\text{normal}}. \tag{2}$$

---

[1]) A. EUCKEN, Naturwiss. 17, 182. 1929. [2]) Bereits im Dezember letzten Jahres veröffentlichte GIAUQUE (J. Amer. Chem. Soc. 50, 3221. 1928) einen Versuch, der von der Annahme eines verschiedenen Dampfdrucks der beiden Modifikationen ausging und die DENNISONsche Theorie auf diese Weise prüfen sollte. Wegen der Kleinheit des beobachteten Effektes misslang aber die Sicherstellung seiner Realität. Wir gehen weiter unten auf diesen Versuch ein.

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bedienten wir uns der Methode von Schleiermacher. Nach ihr wird ein Draht von bestimmter Dicke in einem zylindrischen Gefäss gespannt, in welchem sich das, auf seine Wärmeleitfähigkeit zu untersuchende Gas befindet. Das Gefäss wird temperaturkonstant gehalten. Der Draht wird elektrisch erhitzt, seine Temperatur wird aus dem Widerstand bestimmt. Die Stromstärke wird gemessen. Aus den geometrischen Dimensionen, der im stationären Zustand hineingeschickten elektrischen Energie und der Temperatur des Drahtes lässt sich die Wärmeleitfähigkeit errechnen.


Fig. 2.

Das Messgefäss (Fig. 2) bestand aus Glas und war zur Vermeidung von Konvektionsströmen möglichst eng. Die Stromzuführung des Messgefässes bestand aus 0·3 mm starkem Kupferdraht. An diese war als Messdraht ein Wollaston-Draht angelötet. Er wurde bis 2 cm Entfernung von der Lötstelle abgeätzt. Damit die Lage des Wollaston-Drahtes sich nicht im Laufe der Versuche änderte, war er durch zwei Ösen gezogen und durch eine kleine Glasperle gespannt. Ein abgeätzter Wollaston-Draht von 0·01 mm Stärke wird durch eine Glasperle von einigen Milligramm Gewicht nicht gefährdet.

Das Messgefäss wurde in ein Bad von flüssigem Wasserstoff getaucht. Bekanntlich ist die Wärmeleitfähigkeit von Gasen sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Diese Fehlerquelle kam bei dieser Arbeitsweise in Wegfall, weil bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs nur Helium und Neon einen messbaren Dampfdruck besitzen. Da aber erst von 100° abs. an die Wärmeleitfähigkeiten von Ortho- und Parawasserstoff sich gut messbar unterscheiden, so mussten wir den Messdraht stark erhitzen. Es erwies sich als günstig, ihn auf etwa 200° abs. zu heizen. Damit trotz so starker Temperaturdifferenzen keine Konvektion auftritt, welche ein genaues Messen unmöglich macht, wurde bei 40 mm Druck gearbeitet. Dann besitzt das Gas eine genügende Zähigkeit und die Dichte ist immerhin noch so gross, dass die Wärmeleitfähigkeit noch nicht sehr vom Druck abhängig ist. Dieser wurde mit einem Quecksilbermanometer genau bestimmt und etwaige kleine Abweichungen vom Normal-

druck (40 mm) durch ein empirisches Korrektionsverfahren berücksichtigt. Der Widerstand des Messgefässes wurde in einer Wheatstoneschen Brückenanordnung gemessen. An die Brücke wurde eine stets konstante und mit einem Normalelement kontrollierte Spannung von etwa 12 Volt gelegt. Sie wurde von einer Akkumulatorenbatterie von hoher Kapazität geliefert und ihre kleinen Schwankungen durch entsprechende Änderung eines vorgeschalteten Schiebewiderstands kompensiert. Die Brücke war 10:1000 Ω geschaltet, damit durch den Kurbelwiderstand möglichst wenig Strom floss. Der Messdraht hatte bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs 32·21 Ω. Durch die an die Brücke angelegten 12 Volt stieg er infolge Temperaturerhöhung auf 111·85 Ω; dies entspricht einer Temperatur von 203·9° abs.

Wie sich im Laufe der Arbeit zeigen wird, gelang es uns, reinen Parawasserstoff herzustellen. Da die Wärmeleitfähigkeit des reinen Parawasserstoffs im fraglichen Temperaturgebiet grösser ist als die des normalen, kann sich der Draht nur weniger stark erhitzen. Wir beobachteten bei der gleichen angelegten Spannung 106·25 Ω, dies entspricht einer Temperatur von 191·6° abs. Die Widerstände, welche bei beliebigen Mischungsverhältnissen gefunden werden, liegen zwischen 111·85 und 106·25 Ω. Man kann, ohne einen nennenswerten Fehler zu begehen, nach der Gesellschaftsrechnung aus dem beobachteten Widerstand direkt das Mischungsverhältnis von Orthowasserstoff zu Parawasserstoff errechnen. So würde z. B. ein gemessener Widerstand von 109·26 Ω einem Mischungsverhältnis von 40·5:59·5 Ortho- zu Parawasserstoff entsprechen. Die letzte gemessene Stelle des Widerstands ist noch sicher, so dass das Mischungsverhältnis auf 1‰ angegeben werden kann.

Diese Konzentrationsbestimmungsmethode wurde, wenn nicht anders erwähnt, allen Angaben zugrunde gelegt. Die Gewähr für die hier angenommene Reinheit des Parawasserstoffs ergibt sich aus den Darstellungen auf S. 123.

Eine zweite Berechnung des Mischungsverhältnisses lässt sich approximativ direkt auf Grund der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten durchführen, indem man die Werte der spezifischen Wärmen von Parawasserstoff (theoretisch berechnet) und gewöhnlichem Wasserstoff, sowie die von Eucken[1]) gemessene Wärmeleitfähigkeit des gewöhnlichen Wasserstoffs zugrunde legt. Die so ermittelten Konzentrationen können nicht Anspruch auf die Genauigkeit machen, die

[1]) A. Eucken, Physikal. Ztschr. 14, 324. 1913.

man mit obiger Berechnungsweise erreicht. Sie stehen aber innerhalb ihrer Fehlergrenzen mit dieser im Einklang und beweisen dadurch die Berechtigung des obigen rein empirischen Verfahrens. Im übrigen ist die direkte Berechnung vom gaskinetischen Standpunkt aus von Interesse, da sie eine Prüfung und Bestätigung der EUCKENschen Theorie der oben erwähnten Wärmeleitfähigkeitskonstanten k liefert.

Wir führen diese Rechnungen hier nicht im einzelnen durch, sondern geben sie nur in ihren Hauptzügen wieder.

Die abgeleitete Wärmemenge Q_{normal} des Drahtes in Wasserstoff ist gegeben durch

$$Q_{\text{normal}} = C \int_{T_0}^{T_{\text{normal}}} \lambda_{\text{normal}}\, dT, \tag{3}$$

wobei C nur von der geometrischen Anordnung abhängt[2]), T_0 die Badtemperatur, T_{normal} die Drahttemperatur bedeutet. Für die abgeleitete Wärmemenge im Parawasserstoff Q_{para} gilt analog

$$Q_{\text{para}} = C \int_{T_0}^{T_{\text{para}}} \lambda_{\text{para}}\, dT \tag{4}$$

oder nach Gleichung[1])

$$Q_{\text{para}} = C \int_{T_0}^{T_{\text{para}}} \lambda_{\text{normal}} \frac{k_{\text{para}}}{k_{\text{normal}}} \cdot \frac{c_{v\,\text{para}}}{c_{v\,\text{normal}}}\, dT, \tag{5}$$

nach EUCKENS[2]) Messungen gilt ungefähr

$$\lambda_{\text{normal}} = \alpha T, \tag{6}$$

wobei α temperaturunabhängig ist. Die EUCKENsche Theorie über den Anteil der inneren Energie an der Wärmeleitfähigkeit gestattet, k_{para} und k_{normal} in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur darzustellen. Sie sind bei hohen Temperaturen beide gleich etwa 1·9, bei niederen gleich 2·5 und fallen verschieden schnell ab. Die Übereinstimmung des theoretisch gefundenen Werts von k_{normal} mit dem experimentellen Wert ist aber nicht genau, und es ist daher dieselbe Unsicherheit in unserem Rechnungsverfahren zu erwarten. Aus (3), (5) und (6) erhält man

$$Q_{\text{para}} = Q_{\text{normal}} \frac{2 \int_{T_0}^{T_{\text{para}}} T \frac{k_{\text{para}}}{k_{\text{normal}}} \frac{c_{v\,\text{para}}}{c_{v\,\text{normal}}}\, dT}{T_0^2 - T_{\text{normal}}^2}. \tag{7}$$

---

1) J. LANGMUIR, Physical Review 34, 407. 1912. 2) A. EUCKEN, Physikal. Ztschr. 14, 324. 1913.

Hier sind alle Daten bekannt, bis auf die obere Grenze T_{para} des Integrals und Q_{para}. Q_{para} ist aber seinerseits in bekannter Weise von T_{para}, der Drahttemperatur, abhängig, da bei konstanter Spannung die in den Draht hineingeschickte Energie Q_{para} durch den Widerstand des Drahtes, welcher von T_{para} abhängt, gegeben ist. Durch schrittweise Annäherung lässt sich Gleichung (7) lösen, wenn das Integral ausgewertet ist. Dies geschah auf graphischem Wege.

Im oben erwähnten Falle erhitzte sich der Messdraht in gewöhnlichem Wasserstoff auf die Temperatur T_{normal} von 203·9° abs. Daraus errechnet sich für dasselbe Gefäss und denselben Druck von reinem Parawasserstoff mit diesem Näherungsverfahren eine Temperatur von 193·9° abs. Das Experiment ergab eine Temperatur von 191·6°, also eine noch etwas grössere Wärmeleitfähigkeit des Parawasserstoffs. Die Übereinstimmung kann aber in Anbetracht der hier eingehenden Fehlermöglichkeiten nicht besser erwartet werden.

C. Darstellung von reinem Parawasserstoff.

Wir beginnen unsere Beschreibung mit einer Methode, die zur Darstellung von reinem Parawasserstoff (99·7%) geeignet ist.

Ein Quarzgefäss (etwa 50 cm³) wird mit Adsorptionskohle beschickt. Die Adsorptionskohle wird im Vakuum bei Rotglut ausgeglüht (etwa ¹/₄ Stunde), bis die anfangs starke Gasabgabe nachgelassen hat. Darauf lässt man das Gefäss erkalten und füllt mit gewöhnlichem reinem Wasserstoff auf Atmosphärendruck aus. Dann bringt man das Gefäss mit der Adsorptionskohle in ein Bad von flüssiger Luft und lässt sie sich bei Atmosphärendruck sättigen. Ist die Adsorption schwach geworden, so wechselt man das Bad mit flüssiger Luft gegen eines mit flüssigem Wasserstoff aus. Nach Verlauf von ¹/₄ Stunde sind auf diese Weise etwa 8 Liter Wasserstoff adsorbiert. Das Gefäss überlässt man dann weitere 10 Minuten sich selbst. Das jetzt von der Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgepumpte Gas ist praktisch reiner Parawasserstoff. Man kann sogar ohne grosse Gefahr für die Reinheit noch weitere Mengen aus der Adsorptionsschicht befreien, indem man vorsichtig, durch Senken des Bades, die Temperatur etwas steigen lässt. Es hat den Anschein, als ob das adsorbierte Gas dann abgegeben wird, noch bevor es sich in das der höheren Temperatur entsprechende Gleichgewicht eingestellt hat. Im Gleichgewicht enthält der Wasserstoff bei etwa 30° abs. 5% Orthowasserstoff.

Tabelle 1 gibt die allmähliche Einstellung des Gleichgewichts bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wieder. Die Einstellung erfolgt nicht momentan (!). Die Tatsache, dass nach 20 Minuten das Konzentrationsverhältnis völlig konstant wird, zeigt, dass von dieser Zeit ab das Gleichgewicht als erreicht angesehen werden kann. Dieses Gleichgewicht liegt aber nach der Theorie bei 99·7%, so dass kein Zweifel bestehen kann, dass man mit dieser Methode 99·7%igen Parawasserstoff erhalten kann. In der ersten Kolonne der Tabelle 1 ist die Wartezeit in Minuten eingetragen, in der zweiten Kolonne stehen die gemessenen Widerstände des Messdrahtes, in der dritten die daraus berechneten Konzentrationen an Parawasserstoff, der Wert in eckigen Klammern zeigt die Verhältnisse für normalen Wasserstoff.

Tabelle 1.

Minuten	Widerstand in Ω	Parawasserstoffgehalt in Prozent
[—	111·85	25]
5	107·13	88
10	106·35	98·3
15	106·27	99·3
20	106·25	99·7
120	106·25	99·7

Tabelle 2 zeigt die Verhältnisse bei allmählichem Senken des Bades, wo grössere Gasmengen befreit werden. Das abgegebene Gas wurde der Reihe nach in vier verschiedene Glasballons, die erste Portion in einen 8-Liter-Ballon, die drei weiteren in kleinere eingelassen und dann ihr mittlerer Gehalt an Parawasserstoff bestimmt. Insgesamt waren 9 Liter Wasserstoff adsorbiert worden.

Tabelle 2.

Abgegebene Menge H_2 im Liter	Widerstand in Ω	Parawasserstoffgehalt in Prozent
4	106·40	97·7
1	106·45	97·0
1	106·70	93·7
1	107·07	88·7

Der von uns im Laufe der Versuche benötigte Parawasserstoff wurde stets nach dieser Methode hergestellt. Auch von verschiedenen anderen Seiten sind Arbeiten über Parawasserstoff mit dieser Methode im Gang [1]).

[1]) Siehe z. B. die Diskussionsbemerkung von K. Clusius zu dem Vortrag von P. Harteck auf der diesjährigen Bunsengesellschaft (Z. Elektrochem. 1929).

Demonstrationsversuch mit Wasserstoff, der 50% Parawasserstoff enthält.

Mit einer sehr einfachen Versuchsanordnung kann man die Umwandlung der beiden Wasserstoffarten auf folgende Weise demonstrieren.

Wasserstoff, der einer gewöhnlichen Bombe entnommen ist, und an den keine besonderen Anforderungen an Reinheit gestellt zu werden brauchen, strömt durch ein Rohr, das etwa 400 cm³ Adsorptionskohle enthält und vollständig in flüssige Luft versenkt ist. Die Kohle ist vor dem Versuch im Wasserstoffstrom auszuheizen. Vor das Rohr schaltet man zweckmässig eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure als Blasenzähler. Die Strömungsgeschwindigkeit beträgt etwa 200 cm³ pro Minute. Bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit kommt man mit kleineren Mengen Kohle aus.

Nach den bisherigen Anschauungen ist diese Methode ein Verfahren, um Wasserstoff zu reinigen, da die Adsorptionskohle alle üblichen Verunreinigungen durch Adsorption zurückhält. Dass in Wirklichkeit der Wasserstoff dabei verändert wird, und dass aus dem Verhältnis Parawasserstoff zu Orthowasserstoff von 1:3 ein solches von 1:1 wird, kann man leicht zeigen. Durch ein Dreiwegestück leitet man den Strom das eine Mal durch einen Hahn direkt in ein Wärmeleitfähigkeitsgefäss, das andere Mal gleichfalls durch einen Hahn auf dem Umweg über einen Platinkontakt. Der Kontakt besteht aus etwa 1 g Platinmohr, das sich in einem kleinen U-Rohr befindet, durch welches der Wasserstoff streicht. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäss dessen Draht durch eine 12-Volt-Batterie geheizt wird, steckt in einem Dewar-Becher mit flüssiger Luft. Der Widerstandsunterschied des Drahtes, je nachdem der direkt von der Kohle kommende oder der über das Platinmohr geleitete Wasserstoff ihn umspült, ist so gross, dass er mit einer ziemlich unempfindlichen Brückenanordnung demonstriert werden kann.

Tabelle 3.

Wasserstoff	Widerstand in Ω	Parawasserstoffgehalt in Prozent
H_2 über Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft geleitet	111·13	50
H_2 über Kohle bei der Temperatur der flüssigen Luft und dann über Platinmohr bei Zimmertemperatur geleitet	112·96	25
H_2 normal	112·95	25

Die Zahlen haben dieselbe Bedeutung wie in den vorangehenden Tabellen. Der in der ersten Zeile aus dem Widerstand 111·13 Ω berechnete Parawasserstoffgehalt ist absichtlich nicht unter Verwendung einer Eichung mit reinem Parawasserstoff gewonnen (da hierfür flüssiger Wasserstoff erforderlich ist), sondern approximativ berechnet (siehe S. 120).

D. Systematische Umwandlungsversuche.

1. Versuche über homogene Umwandlung bei mittlerem Druck.

a) Tiefe Temperaturen. Die ersten Umwandlungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen gemacht. Eine Reihe von Wärmeleitfähigkeitsgefässen wurden in flüssige Luft getaucht und in dieser einige Wochen lang gehalten. Da nach den ersten Abschätzungen von theoretischer Seite eine Umwandlung etwa in dieser Zeit erfolgen sollte, so wurde alle Tage die Wärmeleitfähigkeit gemessen. Dabei ergab sich, dass die Wärmeleitfähigkeit sich nicht merklich änderte.

Wir geben in Tabelle 4 die im Abstand einer Woche aus den gefundenen Leitfähigkeiten ermittelten Parawasserstoffgehalte von drei Versuchen an. Die Messungen hatten bei weitem nicht die Genauigkeit der späteren Versuche, und die beobachteten Schwankungen rühren von Messfehlern her. Bei den Versuchen musste auf möglichst gleichmässige Zusammensetzung der flüssigen Luft geachtet werden. Die trotzdem auftretenden Schwankungen wurden berücksichtigt, indem

Tabelle 4.

Versuch Nr.	Versuchsdauer in Tagen	Parawasserstoffgehalt in Prozent
1	0	25·6
	7	24·5
	14	25·6
	21	25·3
2	0	25·5
	7	25·0
	14	24·3
	21	24·6
	28	24·6
3	0	25·7
	7	25·0
	14	24·4
	21	24·4
	28	25·0

der Einfluss der Badtemperatur auf die Wärmeleitfähigkeitsmessung vorher empirisch ermittelt und zur Korrektur der gemessenen Werte benutzt wurde.

Wir schliessen aus diesen Versuchen, dass die Umwandlung unter diesen Bedingungen so langsam erfolgt, dass sie innerhalb eines Jahres jedenfalls noch nicht zur Hälfte abgelaufen sein kann.

Da dieser Befund mit den erwähnten Erwartungen nicht in Einklang stand, hat Herr WIGNER erneut eine sorgfältige Abschätzung der Übergangswahrscheinlichkeit durch Strahlung vorgenommen, wobei er zu dem Resultat kommt, dass in der Tat auch theoretisch eine sehr geringe Übergangswahrscheinlichkeit (Halbwertszeit etwa 300 Jahre) herauskommt. Er stellt uns freundlicherweise seine Rechnung hier zur Verfügung:

„Wir wollen die Übergangswahrscheinlichkeit durch spontane Ausstrahlung des symmetrischen Wasserstoffs in antisymmetrischen oder umgekehrt berechnen. Wir bezeichnen mit Ψ_k^+ die Wellenfunktion irgendeines ‚symmetrischen' Zustands ohne Elektronenanregung und mit Ψ_n^- die Wellenfunktion irgendeines ‚antisymmetrischen' Zustands, so kommt es uns auf die Berechnung der Grössenordnung des Ausdrucks

$$\int \widetilde{\Psi}_k^+ \cdot P \Psi_n^- = \int (z_1 + z_2 - Z_1 - Z_2)\, \widetilde{\Psi}_k^+ \Psi_n^- = M_{kn} \qquad (1)$$

an ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ Koordinaten der Elektronen, $X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2$ Koordinaten der Kerne), die Grösse

$$\frac{32\,\pi^4 \nu^3 e^2}{h c^3} \left| M_{kn} \right|^2 \qquad (2)$$

gibt dann die Übergangswahrscheinlichkeit, d. h. die Grössenordnung der reziproken Zeit, in der sich das Gleichgewicht durch spontane Strahlung (in der Z-Achse) einstellt.

Wir müssen zuerst Ψ_k^+ bzw. Ψ_n^- berechnen. Zu diesem Zweck betrachten wir ein Wasserstoffmolekül, in dem die magnetischen Momente der Kerne keine Kräfte ausüben. Dann haben wir in den Kernschwerpunktsordinaten wirklich symmetrische bzw. antisymmetrische Eigenfunktionen, zwischen denen Übergänge überhaupt nicht vorkommen. Durch die kleine Wechselwirkung der Kernmomente werden diese Eigenfunktionen gestört, so dass sie in den Kernschwerpunktskoordinaten nicht mehr streng symmetrisch bzw. antisymmetrisch sind, was das Auftreten von Übergängen ermöglicht. Bezeichnen wir die Eigenfunktionen des gedachten Wasserstoffmoleküls ohne

Kernspin mit $\psi_\varkappa$ bzw. $\varphi_\varkappa$, je nachdem sie zu Zuständen ohne oder mit Elektronenanregung gehören, während wir die Symmetrie bzw. Antisymmetrie mit einem oben zugefügten + bzw. — andeuten, so können wir annehmen, dass die Ψ_k^+ ganz in der Nähe der ψ_k^+ liegen. Genauer sei

$$\Psi_k^+ = \psi_k^+ + \sum_l (a_{kl}^+ \psi_l^+ + a_{kl}^- \psi_l^- + A_{kl}^+ \varphi_l^+ + A_{kl}^- \varphi_l^-) \tag{3}$$

und

$$\Psi_n^- = \psi_n^- + \sum_m (b_{nm}^+ \psi_m^+ + b_{nm}^- \psi_m^- + B_{nm}^+ \varphi_m^+ + B_{nm}^- \varphi_m^-), \tag{4}$$

worin die a, A, b, B alle klein sind. Dann können wir für M_{kn}, wenn wir die quadratischen Glieder in a, A, b, B vernachlässigen,

$$\left.\begin{aligned} M_{kn} &= \int \psi_k^+ \cdot P \cdot \sum_m (b_{nm}^+ \psi_m^+ + b_{nm}^- \psi_m^- + B_{nm}^+ \varphi_m^+ + B_{nm}^- \varphi_m^-) \\ &+ \int \sum_l (\tilde{a}_{kl}^+ \tilde{\psi}_l^+ + \tilde{a}_{kl}^- \tilde{\psi}_l^- + \tilde{A}_{kl}^+ \tilde{\varphi}_l^+ + \tilde{A}_{kl}^- \tilde{\varphi}_l^-) \cdot P \cdot \psi_n^- \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

setzen. Indessen ist zu beachten, dass alle Integrale, in denen nur ψ und keine φ vorkommen, identisch verschwinden (auch etwa $\int \tilde{\psi}_k^+ P \psi_m^+$), was sich auch im Nichtauftreten eines reinen Rotationsschwingungsspektrums äussert, so dass nur Glieder vorkommen, die auch ein φ enthalten [dies wäre nicht der Fall, wenn der untere Zustand kein Σ-Zustand wäre, deshalb müsste dann auch die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit (2) viel grösser sein].

Bezeichnen wir den Energieoperator, der von dem Kernspin ausgeht, mit S, so sind die A bzw. B

$$A_{kl}^{\pm} = \frac{1}{E_k - E_l} \int \tilde{\psi}_k^+ \cdot S \varphi_l^{\pm}; \qquad B_{nm}^{\pm} = \frac{1}{E_n - E_m} \int \tilde{\psi}_n^- \cdot S \varphi_m^{\pm}. \tag{6}$$

Nun liegt $E_k - E_l$ bzw. $E_n - E_m$ in unserem Falle in der Grössenordnung von $E = 10$ Volt. Setzen wir (6) in (5) ein und heben wir E heraus, so erhalten wir wegen der Vollständigkeitsrelation der Eigenfunktionen [1])

$$M_{kn} = \frac{1}{E} \int \tilde{\psi}_k^+ \cdot PS' \psi_n^- + \frac{1}{E} \int \tilde{\psi}_k^+ \cdot S' P \psi_n^-, \tag{7}$$

wo PS' das Produkt der Operatoren P und $S' = \tilde{S}$ ist.

Wegen der „Symmetrie" von P und S ist

$$\left.\begin{aligned} M_{kn} &= \frac{1}{E} \int (P \tilde{\psi}_k^+ \cdot S' \psi_n^- + S \tilde{\psi}_k^+ \cdot P \psi_n^-) \\ &\leq \frac{1}{E} \left(\int P \tilde{\psi}_k^+ \cdot P \psi_k^+ \cdot \int S \tilde{\psi}_n^- \cdot S' \psi_n^- \right)^{1/2} + \frac{1}{E} \left(\int S \tilde{\psi}_k^+ \cdot S' \psi_k^+ \cdot \int P \tilde{\psi}_n^- \cdot P \psi_n^- \right)^{1/2} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

[1]) A. Unsöld, Z. f. Physik 43, 563. 1927.

das letzte wegen der SCHWARZschen Ungleichung. Das $\int P\widetilde{\psi} \cdot P\psi$ liegt in der Grössenordnung von 10^{-15} cm². Das Integral $\int S\widetilde{\psi} \cdot S'\psi$ wird nicht viel grösser sein, als $(\int \widetilde{\psi} \cdot S\psi)^2$, was aber das Quadrat der Störungsenergie des Zustands ψ wegen des Kernspin ist. Dieses ist aber sicher bedeutend kleiner, als der tausendste Teil der Multiplettaufspaltung[1]) bei *He*, also etwa $3 \cdot 10^{-6}$ Volt. Die Grössenordnung von M_{km} ist also 10^{-14} cm. Daraus berechnet sich die Übergangswahrscheinlichkeit (2) zu etwa 10^{-10} sec, das sind $0{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$ reziproke Jahre.

Wie schon erwähnt wurde, hängt diese ausserordentlich geringe Übergangswahrscheinlichkeit damit zusammen, dass der unterste Elektronenzustand ein Σ-Zustand ist. Hätten wir es z. B. mit einem Π-Zustand zu tun, so würde in der Endformel an Stelle von E, der Energie der Elektronenanregung, nur die Energie der Rotationsanregung stehen, was einen etwa $10^{5{\cdot}5}$ grösseren Wert ergeben würde.“

In einem der Gefässe ging eine langsame Verwandlung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff vor sich. Die Wärmeleitfähigkeit stieg. Wir erkannten dies später als eine katalytische Wirkung entweder der Wände oder der Platindrähte und gehen deswegen hier nicht darauf ein.

b) Zimmertemperatur. Der Trägheit der Umwandlung unter normalem Druck bei tiefen Temperaturen entspricht umgekehrt eine grosse Stabilität des Parawasserstoffs bei Zimmertemperatur. Gemische von Parawasserstoff : Orthowasserstoff von 1 : 1 konnten wir tagelang in Glasgefässen aufheben, ohne eine merkliche Veränderung zu finden. Wir brachten drei Portionen von nahezu reinem Parawasserstoff, der nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt war, in drei verschiedene Glaskolben von je etwa 1 Liter Inhalt, die alle auf dieselbe Art (frische Kolben vom Glasbläser, durchspült mit destilliertem Wasser) gereinigt waren. Die Umwandlung, die wiederum nur auf katalytische Wandeinflüsse zurückzuführen ist, verlief auch hier nur langsam und in allen drei verschieden schnell (Fig. 3). Gründe zur Annahme einer merklichen homogenen Umwandlung bei Zimmertemperatur haben wir nicht.

c) Hohe Temperaturen. Dagegen haben wir Anhaltspunkte dafür, dass bei hohen Temperaturen eine Rückverwandlung von Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff in homogener Gasphase eintritt. Wir haben folgende Versuche gemacht. Ein Gemisch von Para-

[1]) Da das magnetische Moment des H_2 sehr klein ist, weil es nur von der Kernbewegung herrührt.

wasserstoff zu Orthowasserstoff etwa 1:1, das wie S. 123 beschrieben hergestellt wurde, strömte durch Rohre aus verschiedenem Material, die in einem Ofen auf hohe Temperatur erhitzt wurden. In reinen Quarzröhren und glasierten Porzellanröhren erhielten wir dann zwischen 800° und 900° C eine Umwandlung, welche beim Auswechseln der Rohre reproduzierbar blieb und sich bei vergrösserter Oberfläche durch Hineinstecken eines zweiten Rohres in das Innere eines anderen nicht erhöhte. Die Strömungsgeschwindigkeit war so bemessen, dass das Gas etwa 1 sec lang in der heissen Zone blieb. In Rohren mit rauher Oberfläche verlief die Reaktion dagegen bei viel niedrigeren Temperaturen ausschliesslich an der Wand. Wir teilen hier die erhaltenen Daten, welche die vermutliche homogene Reaktion betreffen, mit, möchten aber betonen, dass diese Angaben noch einer weiteren experimentellen Prüfung unterzogen werden sollen. Das Wärmeleitfähigkeitsgefäss stand bei diesen Versuchen in flüssiger Luft. Reinheit des Wasserstoffs war also wesentlich.

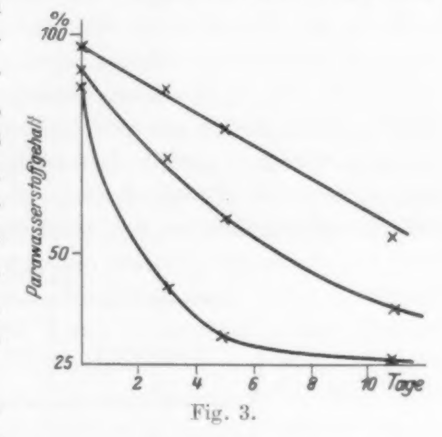


Fig. 3.

In Tabelle 5 sind in der ersten Kolonne die mit einem Thermoelement abgelesenen Temperaturen der heissesten Stelle des Rohres angegeben. In der zweiten befinden sich die Prozentgehalte an Parawasserstoff im austretenden Gase. Das eintretende Gas wurde mit einem Gehalt von 50% angesetzt.

Tabelle 5.

Temperatur der Rohrmitte in °C	Parawasserstoffgehalt des austretenden Gases in Prozent
700	50
750	49·5
800	48
850	44
900	38
950	31
1000	27
1050	25·5
1100	25

Über den Mechanismus dieser Umwandlung bei hohen Temperaturen lässt sich noch nichts Endgültiges sagen. Es ist möglich, dass dieser Vorgang über freie Atome verläuft.

2. Versuche über katalytische Umwandlungen bei mittlerem Druck.

a) Tiefe Temperaturen. Die Versuche bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wurden mit Adsorptionskohle als Katalysator durchgeführt[1]). Diese sind im Prinzip bereits zu Beginn der Arbeit beschrieben worden. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt in einigen Minuten[2]). Bei der Temperatur der flüssigen Luft wurden eine Reihe von Substanzen auf ihre eventuelle katalytische Wirkung untersucht. Gewöhnlicher Wasserstoff strömte mit einer Geschwindigkeit von 200 cm^3 pro Minute durch ein U-Rohr, welches einige Kubikzentimeter dieser Substanz enthielt. Die Ergebnisse zeigen, dass, soweit geprüft, Kohle am wirksamsten ist. Die verwendeten Substanzmengen waren so gering, dass auch Kohle nur einen kleinen Umsatz hervorrief. Die Tabelle 6 gibt die Wirksamkeit durch Angabe des Mischungsverhältnisses des austretenden Gases.

Tabelle 6.

Katalysator	Parawasserstoffgehalt des austretenden Gases in Prozent
—	25
Palladiummohr . .	25
Platinmohr	25
Kohle	27·5

Das auffallendste Resultat ist, dass *Pt* und *Pd*, die bei Zimmertemperatur sehr wirksam sind, bei der Temperatur der flüssigen Luft völlig inaktiv wurden. Die vielleicht triviale Ursache ist Gegenstand einer weiteren Untersuchung.

b) Zimmertemperatur. Wasserstoff vom Mischungsverhältnis 1:1 strömte in der schon unter a beschriebenen Anordnung durch U-Rohre, die mit den zu untersuchenden Substanzen gefüllt waren. Die Zahlen der Tabelle 7 haben die analoge Bedeutung wie die unter a angeführten.

[1]) Ein Versuch mit Platinasbest als Katalysator verlief ergebnislos. [2]) In unserer Mitteilung in den Akademieberichten steht durch ein Versehen, dass die Einstellung in „einigen Stunden" erfolgt.

Tabelle 7.

Katalysator	Parawasserstoffgehalt in Prozent
—	50
Platinmohr	25
Palladiummohr	26
Kohle	46
Kupfer (grob)	49·5
Kupfer (gefällt)	48
Nickel	49·5
Eisen (pyrophor)	48
Eisenpulver (grob)	50

Die katalytische Wirksamkeit von Platin und Palladiummohr übertrifft die der anderen Substanzen grössenordnungsweise.

c) Hohe Temperaturen. Während bei gewöhnlicher Temperatur unspezifische Gefässrauhigkeiten und Substanzen mit grosser Oberfläche bei kürzerer Einwirkungsdauer (einige Sekunden) keine merkliche Veränderungen hervorrufen, ändern sich die Verhältnisse bei hohen Temperaturen. Lässt man ein Wasserstoffgemisch 1:1 durch ein heisses Rohr von unglasiertem Porzellan oder Pythagorasmasse strömen, so findet man schon bei Temperaturen von einigen hundert Grad in einigen Sekunden eine vollständige Umwandlung. Auf was für einem Prozess die katalytischen Umwandlungen an festen Wänden beruhen, vermögen wir noch nicht zu sagen. Eine Untersuchung der Temperaturkoeffizienten und der Reaktionsordnung soll auch hier Klarheit verschaffen.

3. Umwandlung bei hohen Dichten.

Da wir oben gezeigt haben, dass eine monomolekulare Strahlungsreaktion für die Umwandlung nicht in Betracht kommt, ist die Umwandlung in irgendeiner Weise von Zusammenstössen zwischen Molekülen abhängig. Es ist daher zu erwarten, dass bei hohen Dichten die Umwandlung schneller vonstatten geht. Wir haben einige Versuche bei hohen Dichten ausgeführt, die wir zum Teil bereits in dem Akademieberichte mitteilten (Tabelle 8).

Sie zeigen, dass in einem Messingzylinder bei einer Dichte, die bei Zimmertemperatur etwa 350 Atm. entspricht, sich das Gleichgewicht bei der Temperatur der flüssigen Luft im Laufe von etwa 1 Woche, bei Zimmertemperaturen von etwa 1 Tag, sich annähernd einstellt. Da uns damals die wichtige Rolle der Wände noch nicht

Tabelle 8.

Zeit in Tagen bei Temperatur fl. Luft	Parawasserstoffgehalt in Prozent
Versuch I 0	25
„ I 2	35
„ I 5	39·8
„ II 0	25
„ II 6	42
Zeit in Stunden bei Zimmertemperatur	
0	42
5	32

ausreichend bekannt war, haben wir es verabsäumt, in den gleichen Gefässen bei niedrigen Drucken Versuche vorzunehmen. Es ist deshalb nicht möglich, aus diesen Versuchen auf einen Einfluss der Dichte zu schliessen. Auch hier sollen die entsprechenden Versuche noch nachgeholt werden. Dagegen glauben wir aus der von uns gefundenen Tatsache, dass sich im flüssigen Wasserstoff bei längerem Stehen Parawasserstoff anreichert, wenigstens einen Anhaltspunkt für diese Annahme zu haben. Dieser Versuch wurde nämlich zum Teil in Glasgefässen ausgeführt, die nach unseren Erfahrungen in der Gasphase bei Atmosphärendruck nicht so schnell hätten katalysieren können. In 30 Stunden reicherte sich der Parawasserstoff trotz seiner um einige Prozente grösseren Flüchtigkeit von 25 auf 40% an. Wenn man in grossen Gefässen längere Zeit flüssigen Wasserstoff aufbewahren will, so ist die zusätzliche Verdampfung infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme von Ortho- in Parawasserstoff zu berücksichtigen. Diese ist ja um 50% grösser als die Verdampfungswärme.

E. Drucke und Schmelzpunkt des Parawasserstoffs.

Es war zu erwarten, dass reiner Parawasserstoff einen verschiedenen Dampfdruck und Schmelzpunkt gegenüber normalem besitze. Der reine Parawasserstoff wurde wie immer durch Adsorption von Wasserstoff an Kohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hergestellt. Mit unserer Versuchsanordnung (Fig. 4) konnte der Dampfdruck einerseits absolut gemessen werden, andererseits auch als Differenz gegenüber normalem. Da wir in unserer Apparatur nur Parawasserstoff von höchstens 1 Atm. Druck bequem herstellen konnten, so wurde der Zylinder A in flüssige Luft getaucht und bis auf 500 mm

Hg mit Parawasserstoff gefüllt. Die Konzentration des Parawasserstoffs wurde vor und nach dem Versuch bestimmt. Desgleichen wurde der Zylinder *A'* unter gleichen Bedingungen mit normalem Wasserstoff gefüllt. Es wurde hierauf der Kupferblock *B* in ein DEWAR-Gefäss *G* mit flüssigem Wasserstoff getaucht. In diesem befanden sich symmetrisch zwei Glasrohre, von denen das eine mit dem Röhrensystem des Parawasserstoffs, das andere mit dem des normalen in Verbindung stand. Dann wurden die Dewars mit flüssiger Luft von *A* und *A'* entfernt. Dabei kondensierte sich der überschüssige Wasser-

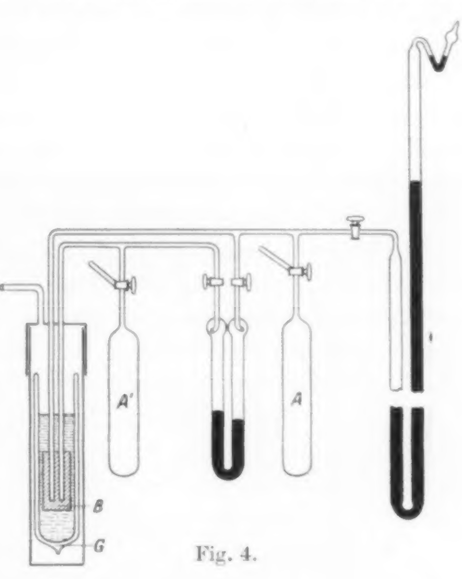


Fig. 4.

stoff, und es wurde gewartet, bis sich das Druckgleichgewicht im System eingestellt hatte. Hierauf öffnete man vorsichtig die Hähne zum Differentialmanometer. Es liess sich sogleich ein grosser Effekt beobachten. Der hochprozentige Parawasserstoff hatte unter den gleichen Bedingungen einen um 25 mm höheren Sättigungsdruck. Nun wurde, um jeden Fehler auszuschliessen, normaler Wasserstoff dort eingefüllt, wo sich früher Parawasserstoff befand und umgekehrt. Dabei kehrte sich auch die Niveaudifferenz der Quecksilbermenisken um. Hierauf bestimmten wir noch den Sättigungsdruck absolut mit dem Manometer *D*; dies ergab das gleiche Resultat. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit immer frisch hergestelltem Parawasserstoff hergestellt.

Tabelle 9.

Versuch Nr.	Parawasserstoffgehalt in Prozent	Druck in Millimeter *Hg* bei 20·39° abs.
1	98	786·3
2	92·5	785·5
3	98·5	786·5
4	80·5	781·0

Versuch 1, 2 und 3 ergeben für 100%igen Parawasserstoff einen Sättigungsdruck von 787 ± 1 mm bei 20·39° abs. Wir haben als Siedetemperatur des normalen Wasserstoffs 20·39° abs. der Literatur entnommen. In Versuch 4 benutzten wir einen nur 80%igen Parawasserstoff. Wir stellten damit fest, dass ein Gemisch von Ortho- und Parawasserstoff eine Tension besitzt, welche von den Konzentrationen der beiden Komponenten innerhalb der Versuchsgenauigkeit linear abhängt. Daraus kann man andererseits den Sättigungsdruck für Orthowasserstoff errechnen. Er beträgt bei 20·39° abs. 751 ± 1 mm.

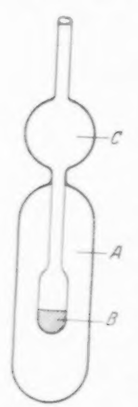


Fig. 5.

Der Sättigungsdruck am Tripelpunkt wurde mit einem Apparat bestimmt (Fig. 5), mit dem es sehr leicht gelang, den Wasserstoff, welcher untersucht werden sollte, zu verfestigen. Der Apparat bestand aus Vakuummantel *A*, welcher ein Glaskölbchen *B* von 2 cm³ Inhalt umschloss. Dieses stand in Verbindung mit der Kugel *C* von 15 cm³ Inhalt. Der ganze Apparat wurde in flüssigen Wasserstoff getaucht. Sobald im Apparat ein Wasserstoffdruck von mehr als 1 Atm. herrschte, verflüssigte er sich in der Kugel *C*, rann hinab nach *B*, wo er so lange verdampfte, bis *B* auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abgekühlt war. Es wurde etwa 1 Liter Gas, entsprechend 1 cm³ Flüssigkeit, hineinkondensiert. Da das Glaskölbchen *B* thermisch ausgezeichnet isoliert ist, so gelang es sehr leicht, durch Abpumpen den Wasserstoff zu verfestigen. Es wurde einige Sekunden abgepumpt, bis der feste Wasserstoff eine Tension von etwa 20 mm besass. Der Druck stieg dann infolge Wärmezuleitung wieder, aber nur sehr langsam. Er wurde mit einem Kathetometer am Manometer *D*, welches einen Rohrdurchmesser von 2 cm lichter Weite besass, abgelesen. Am Tripelpunkt blieb der Druck über ¹/₄ Stunde lang stehen und konnte daher sehr bequem und genau abgelesen werden. Wir fanden bei normalem Wasserstoff einen Sättigungsdruck am Tripelpunkt von 53·9 ± 0·1 mm in guter Übereinstimmung mit der Literatur und bei

Parawasserstoff 53·0 ± 0·1 mm. Dies Ergebnis steht in gutem Einklang mit den Messungen von GIAUQUE[1]), welcher Wasserstoff unter hohem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft $^1/_2$ Jahr aufbewahrte und dann eine Druckverminderung von 0·4 mm am Tripelpunkt feststellte. Da der höhere Dampfdruck des Parawasserstoffs durch den tieferen Schmelzpunkt ein wenig überkompensiert wird, war der von GIAUQUE beobachtete Effekt so klein, dass er keine weiteren Schlüsse daraus ziehen konnte.

Um die Schmelztemperatur des Parawasserstoffs zu ermitteln, kann man noch bei einer zweiten Temperatur den Druckunterschied der beiden Wasserstoffe messen und aus dem Dampfdruck ihre Lage extrapolieren. Die Messung geschieht zweckmässigerweise in der Nähe des Schmelzpunkts. Es wurde daher (Fig. 4) der Wasserstoff im DEWAR-Gefäss G abgepumpt, bis er fest wurde. Dann konnte eine Druckdifferenz von 2·9 mm beobachtet werden, wobei wieder der Parawasserstoff die grössere Tension besass. Hieraus errechnet sich der Schmelzpunkt für reinen Parawasserstoff zu 13·83° abs.

Diese Berechnungsweise hat natürlich nicht den Rang einer direkten Temperaturmessung, die sehr begrüssenswert wäre, sie wird aber noch gestützt durch folgende Überlegung. Der Dampfdruck p eines einatomigen Gases ist gegeben durch:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{\cdot}57\,T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}57}\int\limits_0^T \frac{E}{T^2}\,dT + i,$$

wobei λ_0 die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt, T die absolute Temperatur, E den Energieinhalt und i die chemische Konstante bedeutet. Sowohl Ortho- wie Parawasserstoff werden einzeln je einer solchen Gleichung genügen. Da die chemischen Konstanten[2]) und die spezifischen Wärmen des Gases bei diesen Temperaturen in beiden Fällen gleich sind, so kann der verschiedene Dampfdruck durch eine verschiedene Verdampfungswärme oder einen verschiedenen Energieinhalt des Kondensats hervorgerufen werden. Da in der Dampfdruckgleichung das Glied, welches den Energieinhalt des Kondensats[3]) berücksichtigt, nur klein ist gegenüber dem der Verdampfungswärme, so wird wohl ein Unterschied der letzteren in der Haupt-

---

[1]) GIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3221. 1928. [2]) Die in sie eingehenden verschiedenen statistischen Gewichte sind im festen und gasförmigen Zustand die gleichen und heben sich heraus. [3]) F. SIMON, Z. Physik 15, 307. 1923.

sache für die verschiedenen Dampfdrucke verantwortlich zu machen sein. Eine Verdampfungswärme des Parawasserstoffs, welche um 0·65% kleiner ist als die des Gemisches, ergibt bei 20·39° abs. einen Dampfdruck von 787 mm, und bei 13·95° abs. einen solchen von 56·8 mm, in Übereinstimmung mit dem Experiment[1]).

Nimmt man an, dass auch der Schmelzpunkt linear von der Konzentration der beiden Komponenten abhängig ist, so erhält man für reinen Orthowasserstoff

$$p_{13\cdot 95\,\mathrm{abs}} = 52\cdot 9\ \mathrm{mm};\quad p_{13\cdot 99\,\mathrm{abs}} = 54\cdot 2\ \text{(Tripelpunkt)}.$$

Es erhebt sich nun die Frage, was für eine Vorstellung man sich über den Verbleib des Rotationsquants beim Orthowasserstoff im flüssigen und festen Zustand machen soll. MAC LENNAN und MAC LEOD[2]) wiesen mittels des RAMAN-Effekts im flüssigen Wasserstoff die Existenz von Ortho- und Parawasserstoff nach. Durch die Schärfe des RAMAN-Effekts wird gezeigt, dass die Rotationen durch VAN DER WAALSsche Kräfte in der Flüssigkeit nicht merklich gestört wird. Darüber hinaus konnten wir experimentell feststellen, dass durch Verfestigen und Verdampfen das Mischungsverhältnis 1:3 nicht gestört wird.

Da nach unseren Befunden Verdampfungswärme und Schmelzwärme[3]) von Parawasserstoff innerhalb etwa 1% gleich denjenigen des Orthowasserstoffs sind, so unterscheidet sich Para- und Orthowasserstoff im festen Zustand energetisch, um denselben Betrag, um welchen sie sich im Gaszustand unterscheiden, d. h.: um ein Rotationsquant des freien Moleküls. Daraus muss man schliessen, dass im Wasserstoffkristall die Moleküle noch praktisch frei rotieren können. Diese Annahme ist bereits vor einiger Zeit ohne weitere Bedenken von R. FOWLER[4]) in seiner Arbeit über die chemische Konstante des Wasserstoffmoleküls gemacht worden. Zweifellos hängt diese Eigentümlichkeit mit der Kleinheit der Verdampfungswärme (220 cal) im Verhältnis zur Rotationsenergie (329 cal) zusammen.

Es drängt sich dann aber sofort die Frage auf, wie verbreitet diese Erscheinung ist. Man kann darauf aus den Messungen der spezifischen Wärmen eine Antwort bekommen. Schon bei Sauerstoff

[1]) Die grössere Flüchtigkeit des Parawasserstoffs bedeutet also, dass zwischen den rotierenden Molekülen des Wasserstoffs grössere VAN DER WAALSsche Kräfte wirksam sind, als zwischen den nicht rotierenden. [2]) MAC LENNAN und MAC LEOD, Nature 113, 152. 1929. [3]) Dies deswegen, weil die Schmelzpunkte so nahe liegen. [4]) R. H. FOWLER, Proc. Royal Soc. London 118, (52). 1928.

und Stickstoff, welches die Moleküle sind, denen nach Wasserstoff die geringste Verdampfungswärme zukommt, ist die Gitterenergie viel grösser als ein Rotationsquant. Die jüngst veröffentlichten Messungen von K. CLUSIUS in dieser Zeitschrift[1]) zeigen denn auch, dass von etwa 12° abs. die spezifischen Wärmen von festem Sauerstoff und Stickstoff nach dem T^3-Gesetz von DEBYE abfallen. Die Rotationsquanten von Sauerstoff und Stickstoff betragen etwa ein Vierzigstel dessen von Wasserstoff. Könnten also im festen Sauerstoff und Stickstoff die Moleküle frei rotieren, so wäre dieser Freiheitsgrad schon bei einigen Graden absolut im Betrag von 2 cal voll angeregt. Da dies nicht der Fall ist, so ist der Beweis erbracht, dass Sauerstoff- und Stickstoffmoleküle nicht im festen Zustand rotieren können. Man wird also geneigt sein, den Fall des Wasserstoffs für einzig dastehend zu halten.

F. Versuche über chemisches und elektrochemisches Verhalten.

Ein erheblicher Unterschied im chemischen Verhalten war bei gewöhnlichen Temperaturen nicht zu erwarten. Die bisher ausgeführten Versuche haben auch keine Verschiedenheit ergeben. Herr GOLDMANN hat die Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff studiert und wird demnächst über seine Versuche berichten. Obere und untere Explosionsgrenze stimmen exakt überein. Gerade bei Sauerstoff hätte man eventuell einen Einfluss erwarten können, da bei diesem Molekül wegen fehlenden Kernmoments nur das eine System (Parasystem) existiert und ein spezifisches Verhalten zwischen Molekülen gleichen oder verschiedenen Symmetriecharakters denkbar gewesen wäre. Immerhin ist der negative Ausfall nicht völlig beweisend für ein gleiches chemisches Verhalten der beiden Molekülsorten, da es wohl möglich erscheint, dass die Reaktion von Wasserstoffatomen eingeleitet wird und über sie läuft. Dann würde man aus diesem Versuch keine Schlüsse auf das Verhalten der Moleküle selbst ziehen dürfen. Die einzige sicher zwischen Molekülen verlaufende Reaktion scheint die mit Joddampf zu sein, die noch untersucht werden soll.

Gleichfall negativ verliefen Versuche, ein verschiedenes elektromotorisches Verhalten der beiden Wasserstoffarten nachzuweisen. Jedoch ist hier die Ursache trivialer Natur. Der Unterschied der freien Energie gegenüber gewöhnlichem Wasserstoff ist gross genug, um eine EMK von einigen Millivolt zu erzeugen. Der Nachweis dieser EMK

[1]) K. CLUSIUS, Z. physikal. Chem. (B) **3**, 141. 1929.

an Wasserstoffelektroden von platiniertem Platin misslang aber, da der Wasserstoff am Platin sich sofort in gewöhnlichen Wasserstoff verwandelt. Vielleicht kann man auf indirektem Wege den elektromotorischen Nachweis des Unterschieds der freien Energie führen.

G. Spektrale Eigenschaften des Parawasserstoffs.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, liegt ein Ausgangspunkt für die Theorie der beiden Wasserstoffmolekülarten in der zuerst von MECKE[1]) beobachteten Tatsache, dass symmetrische Moleküle im allgemeinen einen merkwürdigen Intensitätswechsel ihrer Spektrallinien innerhalb einer Teilbande (Rotationsstruktur) zeigen. Die aufeinanderfolgenden Linien, die den aufeinanderfolgenden Rotationszuständen entsprechen, sind abwechselnd stark und schwach. In speziellen Fällen fällt die Hälfte der Linien überhaupt aus (He_2). Leider sind trotz der Wichtigkeit dieser Erscheinungen nur wenig quantitative Angaben über diesen Intensitätswechsel vorhanden. Nach HEISENBERG und HUND deutet das völlige Ausfallen der Hälfte der Linien auf ein Fehlen eines Kernmoments hin. Tritt aber das eine System schwach, das andere stark auf, so existieren Para- und Orthomoleküle, die mit verschiedener Häufigkeit vorhanden sind und so die verschiedene Intensität verursachen. In den Spektren des Wasserstoffmoleküls sind alternierende Intensitäten beobachtet worden. Nach der Theorie gehören die schwachen Linien dem Parasystem, die starken dem Orthosystem an. Man sollte also erwarten, dass in dem Spektrum des reinen Parawasserstoffs gerade die intensiven Linien des gewöhnlichen Wasserstoffs fehlen.

Es wäre das Natürlichste, das von DIEKE und HOPFIELD[2]) studierte Absorptionsspektrum des Wasserstoffs daraufhin zu untersuchen. Da das Spektrum weit im Ultravioletten liegt (etwa bei 1000 Å), ist ein solches Unternehmen nicht ganz einfach[3]). Wir haben daher das Emissionsspektrum des Wasserstoffs, das ja auch im sichtbaren Gebiet Linien besitzt (Viellinienspektrum) untersucht. Dabei kam uns zugute, dass gerade in jüngster Zeit dies Spektrum durch RICHARDSONS[4]) Arbeiten, sowie durch FINKELNBURG und MECKE[5]), soweit für uns wesentlich, gedeutet worden ist.

[1]) R. MECKE, loc. cit. [2]) DIEKE u. HOPFIELD, Z. Physik **40**, 299. 1926. [3]) Gemeinsam mit Herrn HOPFIELD ist eine solche Untersuchung geplant. [4]) Besonders: RICHARDSON und DAS, Proc. Royal Soc. London **122**, 688. 1928. [5]) W. FINKELNBURG und R. MECKE, Z. Physik **54**, 198. 1929.

Eine Schwierigkeit, die bei der Aufnahme eines Emissionsspektrums von vornherein zu beachten ist, ist folgende. Wir hatten gefunden, dass eine Entladung von mittlerer Intensität (etwa 10 Milliamp.) in kurzer Zeit den Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff überführt. Dieser Effekt rührt sicherlich daher, dass die Moleküle in Atome zerschlagen und dann wieder neu aus diesen gebildet werden. Es war also notwendig, in strömendem Gase zu arbeiten, um so zu verhindern, dass die neu gebildeten Moleküle noch einmal zur Emission erregt werden. Ausserdem waren nur sehr schwache Ströme anzuwenden, die lange Belichtungszeiten erforderlich machten. Unsere Versuchsanordnung war in mancher Beziehung nicht ideal; zudem stand uns nur ein Spektrograph zur Verfügung, der weder ein genügendes Auflösungsvermögen besass, um auch nur alle starken Linien

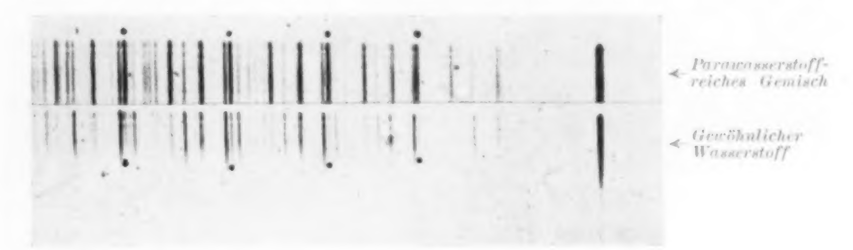


Fig. 6.

des Viellinienspektrums vollständig zu trennen, noch eine leidliche Lichtstärke hatte. Trotzdem zeigten die Aufnahmen sofort den erwarteten Effekt.

Bei lichtschwachen Aufnahmen gelang es, in Entladungen durch reinen Parawasserstoff praktisch nur dessen Linien in Emission zu erhalten; gerade die starken Linien des gewöhnlichen Wasserstoffs fehlten. Bei höheren Stromstärken trat gleichzeitig auch das Orthospektrum auf. Das Spektrogramm (Fig. 6) zeigt eine solche Aufnahme, die das sogenannte α-System des Viellinienspektrums (Fulcher-Banden) darstellt. Es befindet sich übereinander das Spektrum des gewöhnlichen Wasserstoffs und das des parawasserstoffreichen Gemisches. Der auf den ersten Blick auffallende grössere Linienreichtum des parawasserstoffreichen Gemisches ist nur scheinbar. Er ist teilweise durch intensivere Belichtung hervorgerufen, teilweise aber auch dadurch, dass sich zufälligerweise beim Parawasserstoff einige Linien, die infolge der schlechten Auflösungen nicht getrennt sind (zum Teil dreifache

„blends") überlagern und verstärken, während die entsprechenden Ortholinien getrennt sind und einzeln in der Nähe der photographischen Schwellenempfindlichkeit liegen. Im allgemeinen ist aber sofort deutlich, dass die starken Linien im Parawasserstoff im gewöhnlichen Wasserstoff schwach sind und umgekehrt. Insbesondere sind die Erscheinungen in den Q-Zweigen der Banden charakteristisch. Es sind die vier Q-Zweige der vier Banden (0·0, 1·1, 2·2, 3·3) sichtbar, und zwar deutlich getrennt und ohne blends die drei ersten Linien jedes Zweigs. Die Paralinie (zweite Linie) ist oben und unten jedesmal mit einem Punkt gekennzeichnet; man sieht, wie sie in gewöhnlichem Wasserstoff von zwei starken Linien umgeben ist, während das parawasserstoffreiche Gemisch zwei schwache Ortholinien als Nachbarn hat. Diese völlige Umkehr der Intensitätsverhältnisse beweist deutlich die Richtigkeit der ganzen Vorstellungen.

II. Nicht interkombinierende Systeme bei andern Molekülen.

Die Darstellung des Parawasserstoffs liefert einen augenfälligen experimentellen Beweis für die Richtigkeit und Fruchtbarkeit der neuen Quantentheorie. Sie deutet gleichzeitig darauf hin, dass man wirklich dem Wasserstoffkern ebenso Drehimpuls und magnetisches Moment zuzuschreiben hat, wie dem Elektron. Ist das aber einmal bewiesen, so wird man die beim Wasserstoffmolekül bewährten Vorstellungen auf andere Moleküle erweitern. Wie wir gesehen haben, treten Ortho- und Parasysteme bei allen Molekülen auf, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, und deren Kerne ein magnetisches Moment besitzen. Nach den Spektren ist das ausser bei H_2 noch bei C_2, N_2, F_2, Cl_2, J_2[1]) der Fall, bei Cl_2 nur dann, wenn beide Atome auch gleiche Masse haben. Das Mischungsverhältnis von Ortho- und Paramodifikation lässt sich aus den vorliegenden Intensitätsmischungen nur für Stickstoff und Fluor angeben, und zwar ist es für Stickstoff gleich 2:1, für Fluor wahrscheinlich 3:1. Das Verhältnis bei N_2 erklärt man durch Annahme eines doppelt so grossen Kernmoments wie beim Wasserstoff[2]). Bei J_2 und vielleicht auch bei Na_2 scheint das Verhältnis annähernd 1:1 zu sein, was auf beträchtliche Kernmomente schliessen lässt. Wegen der Grösse des Trägheitsmoments dieser Moleküle liegt die charakteristische Temperatur so tief (in allen Fällen tiefer als

[1]) Bei J_2 ergibt sich das aus den schönen Fluorescenzversuchen von R. W. Wood und F. W. Loomis, Physical Review **31**, 705. 1928. [2]) F. Hund, Z. Physik **42**, loc. cit. de Kronig, Naturwiss. **16**, 335. 1928.

3° abs.), dass eine Gleichgewichtsverschiebung im Gaszustand durch Erniedrigung der Temperatur, wie sie beim Wasserstoff möglich ist, hier nicht in Frage kommt. Da man jedoch auch im kondensierten (kristallisierten) Zustand die beiden Modifikationen zu unterscheiden hat — dass die verschiedenen Rotationszustände hier eine andere Bedeutung gewinnen, ist nicht wesentlich —, so ist es denkbar, die Umwandlung im festen Zustand vor sich gehen zu lassen. Es scheint jedoch aussichtsreicher zu sein, eine andere Methode zum Nachweis der verschiedenen Modifikationen zu benutzen, und zwar könnte man an eine Fraktionierung der Gemische durch Destillation denken. Voraussetzung des Erfolgs wäre eine verhältnismässig grosse Stabilität der Komponenten. Der verschiedene Dampfdruck würde dabei nicht so sehr auf der verschiedenen Verdampfungswärme, als auf dem verschiedenen Verlauf der spezifischen Wärmen des Gases beruhen. Solche Fraktionierungsversuche sind in Angriff genommen. Es ist übrigens wichtig, dass auch bei mehratomigen Molekülen, wie z. B. Wasser, Ammoniak, Methan usw., oder Methylchlorid, Acetylen, verschiedene Systeme zu erwarten sind und auch teilweise Beobachtungen über Intensitätswechsel vorliegen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung einer hochempfindlichen Wheatstoneschen Brückenanordnung, sowie für die Bewilligung des für die Versuche erforderlichen flüssigen Wasserstoffs (45 Liter) zu grossem Dank verpflichtet. Herrn Dr. Meissner möchten wir bei dieser Gelegenheit noch besonders für sein stetes Entgegenkommen danken.

Der Nachweis einer Umwandlung des Orthowasserstoffes in Parawasserstoff durch Messung der spezifischen Wärme[1].

Von

A. Eucken und K. Hiller.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 29.)

Quantenmechanische Überlegungen fordern die Existenz zweier Wasserstoffmolekülmodifikationen, die sich in erster Linie durch den Temperaturverlauf ihrer Rotationswärme unterscheiden müssen. Während in gewöhnlichem Wasserstoff die beiden Modifikationen im Verhältnis 1 : 3 anwesend sind, gelingt bei tiefen Temperaturen im Laufe von einigen Tagen eine merkliche Anreicherung eines der Modifikationen, falls man das Gas unter hohem Druck hält. Die Anreicherung wird nachgewiesen durch exakte Messungen der Molwärmen, die sich — und zwar auch in quantitativer Hinsicht durchaus im Einklang mit der Theorie — nicht unerheblich ändert. Zum Schluss werden einige nebenbei gewonnene Ergebnisse über die Umwandlungsgeschwindigkeit mitgeteilt.

1. Einleitung.

Nach der Wellenmechanik hat man anzunehmen, dass Wasserstoff (H_2) aus zwei Molekülarten besteht, von denen die eine eine in den Kernen symmetrische Eigenfunktion und das Quantengewicht 1, die andere eine antisymmetrische Eigenfunktion und das Quantengewicht 3 besitzt[2]. Im Anschluss an Bonhoeffer und Harteck[3]) werden wir die Modifikationen als Para- und Orthowasserstoff bezeichnen[4]. Das quantenmechanische Prinzip, dass die gesamte Eigenfunktion einer Molekel antisymmetrisch sein muss, führt nun weiterhin

[1]) Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. **17**, 182. 1929. [2]) W. Heisenberg, Z. Physik **41**, 239. 1927. F. Hund, Z. Physik **42**, 93. 1927. [3]) Bonhoeffer und Harteck, Berl. Ber. **1929**. 103. [4]) Die Ausdrücke sollen andeuten, dass es sich hier um einen ähnlichen Unterschied handelt, wie bei den Zuständen, in welchen das Heliumatom aufzutreten vermag (Singuletterme: Parhelium; Tripletterme: Orthohelium). Da es sich indessen in letzterem Falle um einen Unterschied der Elektroneneigenschaften, beim Wasserstoff um einen solchen der Kerneigenschaften handelt, ist die Analogie ziemlich unvollständig. Um von vornherein irgendwelche Missverständnisse auszuschliessen, wäre es sicherlich zweckmässiger gewesen, die Bezeichnungen Ortho- und Para- auf Unterschiede der Elektroneneigenschaften zu beschränken. Prof. Ivos-Jena, der sich unserm Bedenken anschliesst, schlägt für die beiden H_2-Modifikationen die Bezeichnungen Artio- und Perissowasserstoff vor, durch welche die Verschiedenheit der Rotationsquantenzahlen der Modifikationen in den Vordergrund gestellt wird (ἄρτιος = gerade; περισσός = ungerade).

zu der Forderung, dass Parawasserstoff nur Rotationsquanten von gerader, Orthowasserstoff nur solche von ungerader Laufzahl anzunehmen vermag. Hieraus ergibt sich aber, dass der Temperaturverlauf der Rotationswärme der beiden Modifikationen durchaus verschiedenartig sein muss, und zwar ist nach DENNISON[1]) in der allgemeinen Gleichung:

$$c_r = R x^2 \frac{d^2 \ln Q}{d x^2} \tag{1}$$

zu setzen:

Für Parawasserstoff:

$$Q_P = e^{-\frac{x}{4}} + 5\, e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 x} + 9\, e^{-\left(\frac{9}{2}\right)^2 x}. \tag{2}$$

Für Orthowasserstoff:

$$Q_O = 3\, e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 x} + 7\, e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 x} + 11\, e^{-\left(\frac{11}{2}\right)^2 x} \tag{3}$$

wobei x eine Abkürzung des Ausdrucks

$$\frac{h^2}{8 \pi^2 J k T} \left(= \frac{\Theta_r}{T}\right) \tag{4}$$

darstellt (J = Trägheitsmoment der Molekel).

Die beiden aus diesen Gleichungen unter Verwendung des bandenspektroskopisch ermittelten Trägheitsmoments ($J = 4{\cdot}67 \cdot 10^{-41}$)[2]) sich ergebenden Temperaturkurven der Rotationswärme sind auf Fig. 3 graphisch wiedergegeben (Kurve *a* und *b*).

Entsprechend den Quantengewichten 1 und 3 hat man anzunehmen, dass sich nach längerem Warten bei höheren Temperaturen (oberhalb 0° C) Parawasserstoff und Orthowasserstoff in dem Mengenverhältnis 1:3 einstellen, d. h., dass normaler Wasserstoff aus einer Mischung von 25% Parawasserstoff und 75% Orthowasserstoff besteht. Infolgedessen ist nach der Mischungsregel für denselben eine Rotationswärme im Betrag von

$$c_r = \frac{c_{RP} + 3\, c_{RO}}{4} \tag{5}$$

zu erwarten, deren Temperaturverlauf auf Fig. 3 durch die stark ausgezogene Kurve *c* veranschaulicht ist.

Die Möglichkeit einer experimentellen Realisierung der genannten drei Kurven ist selbstverständlich an die Bedingung geknüpft, dass die Kernkonfigurationen relativ stabil sind, so dass während einer

[1]) DENNISON, Proc. Royal Soc. London A **115**, 483. 1927. [2]) HORI, Z. Physik **44**, 834. 1927.

kurzdauernden Erwärmung oder Abkühlung, wie sie bei der Messung spezifischer Wärmen eintritt, keine gegenseitige Umwandlung der Modifikationen in merklichem Umfang stattfindet, andernfalls würde man zu einem völlig anders gearteten Kurvenverlauf gelangen.

Die bereits von DENNISON betonte Tatsache, dass der von einer Reihe von Autoren experimentell bei gewöhnlichem Wasserstoff ermittelte Temperaturverlauf der Rotationswärme sich ausgezeichnet der Kurve c anpasst, machte es bereits sehr wahrscheinlich, dass nicht nur diese Bedingung bei den üblichen Messverfahren in vollkommen ausreichender Weise erfüllt ist, sondern dass offenbar auch die sonstigen der Berechnung zugrunde liegenden Voraussetzungen zutreffend sind. Obgleich speziell die Annahme von der Existenz der beiden H_2-Modifikationen auch durch bandenspektroskopische Beobachtungen (Intensitätswechsel aufeinander folgender Bandenlinien) gestützt wurde, erschien es zur Beseitigung der letzten Zweifel doch unbedingt wünschenswert,

1. auf eine Änderung des Mischungsverhältnisses hinzuarbeiten, die qualitativ durch eine Änderung der Rotationswärme erkennbar sein müsste[1]),

2. bei positivem Ausfall dieses Versuchs quantitativ zu prüfen, ob der experimentell zu ermittelnde Kurvenverlauf durch die DENNISONschen Formeln, entsprechend dem jeweiligen Mischungsverhältnis γ, durch die Formel

$$c_r = \gamma c_{RP} + (1 - \gamma) c_{RO} \tag{6}$$

darstellbar ist. Dabei kam allerdings vorläufig nur eine relative Prüfung in Frage, da die spezifische Wärme zunächst das einzige experimentell verwendbare Unterscheidungsmerkmal der beiden Modifikationen darstellt, d. h. wir mussten uns darauf beschränken, den bei einer Temperatur gemessenen c_r-Wert unter Verwendung von (2) und (3) γ zu berechnen und dann zuzusehen, ob auch die Messpunkte bei den übrigen Temperaturen befriedigend auf der durch Gleichung (6) gegebenen Kurve liegen.

Was nun die Herbeiführung einer Änderung des normalen Mischungsverhältnisses anlangt, so lehrt ein Vergleich der Gleichungen (2) und (3), dass bei tiefen Temperaturen, wo nur die ersten Glieder

[1]) Etwa zu gleicher Zeit wurde diese Aufgabe von den Herren BONHOEFFER und HARTECK in Angriff genommen (loc. cit.); zum Nachweis einer Umwandlung einer der beiden H_2-Modifikationen benutzten diese Autoren das Wärmeleitvermögen, welches bei Gasen unmittelbar von der spezifischen Wärme abhängt.

ins Gewicht fallen, der Orthowasserstoff einen erheblich höheren Energieinhalt besitzt als der Parawasserstoff[1]). Falls somit überhaupt eine Umwandlungstendenz besteht, muss sich bei tiefen Temperaturen Parawasserstoff gegenüber dem Orthowasserstoff anreichern.

Das für die einzelnen Temperaturen gültige Gleichgewichtsverhältnis lässt sich mühelos mit Hilfe der Reihen (2) und (3) berechnen (letztere ist noch mit dem Faktor 3 zu versehen); man gelangt auf diese Weise zu folgenden Zahlen:

Tabelle 1. Gleichgewichtskonzentrationen (in Prozenten) des Para- und Orthowasserstoffs bei verschiedenen Temperaturen.

T [Grad abs.]	Parawasserstoff [in Prozenten]	Orthowasserstoff [in Prozenten]
21·2	99·7	0·3
28·3	97·8	2·2
42·5	85·8	14·2
60·0	65·2	34·8
85·0	48·0	52·0
170·0	25·3	74·7

Quantenmechanische Überlegungen führen nun zu dem Ergebnis, dass, wenn auch relativ selten, Übergänge zwischen den beiden H_2-Modifikationen stattfinden müssen[2]), und dass daher im Laufe längerer Zeiträume bei tiefer Temperatur in der Tat eine Anreicherung des Parawasserstoffs nachweisbar sein sollte. Obgleich eine genauere Voraussage über die Geschwindigkeit und den Mechanismus der Umwandlung nicht möglich war, erschien es doch von vornherein sehr wahrscheinlich, dass dieselbe durch Anwendung erhöhten Druckes eine erhebliche Beschleunigung erfahren würde.

Aus diesem Grunde erschien es zweckmässig, im Prinzip auf die von A. Eucken bereits im Jahre 1912 benutzte Versuchsanordnung zurückzugreifen[3]), bei welcher das Gas bei etwa dem 150fachen der normalen Dichte in ein relativ dünnwandiges Stahlgefäss eingeschlossen wird. Die Durchführung wenigstens unserer ersten Versuche bestand dann einfach darin, dieses Gefäss samt seiner Füllung eine Reihe von Tagen auf der Temperatur der flüssigen Luft zu halten und zu Beginn sowie in gewissen Zeitabständen seine Wärmekapazität zu ermitteln.

[1]) Nach Gleichung (2), (3) und (4) beträgt der Unterschied $2\,\Theta_r R = 2 \cdot 84{\cdot}6 \cdot 1{\cdot}986 = 336$ cal pro Mol, ist also sogar um etwa 50% grösser als die Verdampfungswärme des H_2. [2]) Heisenberg, loc. cit., S. 264. [3]) Berl. Ber. **1912**, 179.

Da sich später die Verwendung höherer Drucke als wünschenswert erwies, welche das Messgefäss nicht auszuhalten vermochte, arbeiteten wir bei den beiden letzten Versuchsreihen in der Weise, dass wir die Umwandlung in einem starkwandigen Stahlgefäss vornahmen und das Gas zur Messung der spezifischen Wärmen in das eigentliche Messgefäss rasch umfüllten.

2. Versuchsanordnung.

a) Das Messgefäss und sein Einbau.

Das zur Messung der spezifischen Wärme benutzte Versuchsgefäss bestand aus einem, aus nahtlos gezogenem Stahlrohr gefertigten zylindrischen Gefäss, das oben und unten durch aufgeschweisste halbkugelförmige Stahlkappen verschlossen war. Die Dimensionen des Gefässes waren ähnlich wie bei Eucken[1]), da bei dieser Wahl das vom Volumen und Festigkeit abhängende Aufnahmevermögen desselben relativ gross ausfällt im Vergleich zu dem Gewicht (und damit der Wärmekapazität)[2]). Zum Einfüllen des Gases diente eine Neusilberkapillare von 0·8 mm äusserem und 0·4 mm innerem Durchmesser und einer Länge von 35 cm (bis zum Ventil). Ihr Volumen konnte also vernachlässigt werden.

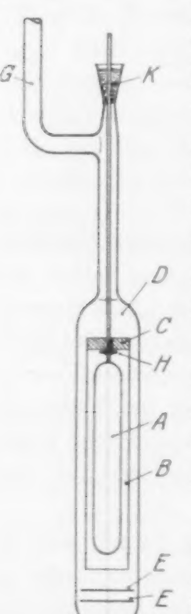


Fig. 1. Einbau des Messgefässes.

Gegenüber der ursprünglichen Anordnung Euckens wurden auf Grund neuerer Erfahrungen einige Verbesserungen angebracht, durch die sich eine merkliche Steigerung der Messgenauigkeit erreichen liess:

Vor allem wurde das Messgefäss *A* (Fig. 1) mit einem zylindrischen (adiabatischen) Mantel *B* aus Messing umgeben, der zur Erhöhung seiner Wärmekapazität oben eine Bleifüllung *C* trug. Um die Temperatur desselben derjenigen des Messgefässes anpassen zu können, war auf ihm eine Heizwicklung angebracht, die durch eine besondere Stromquelle (Akkumulatorenbatterie von 16 Volt) gespeist wurde. Mittels eines Kupfer-Konstantanthermoelements konnte die Tempera-

[1]) Eucken, loc. cit. [2]) Das Gefäss hatte bei einem Gewicht von 46 g ein inneres Volumen von 45·5 cm³ (ermittelt als Mittelwert aus vier volumenometrischen Messungen: 45·58, 45·43, 45·50, 45·51).

turdifferenz zwischen Mantel und Messgefäss jederzeit bestimmt werden. Die Kapillare wurde lose, ohne Wärmekontakt, durch die Bleifüllung *C* hindurchgeführt; ein an die Kapillare angelöteter kurzer Kupferdraht *H* hinderte den Mantel am Herabfallen. Zur Zentrierung waren oben und unten am Messgefäss *A* je drei kurze, radial nach aussen gehende Messingdrähte angelötet, deren freie Enden den darüber geführten Messingzylinder lose berührten (in die Figur nicht eingezeichnet). Zur Verhinderung einer Wärmezufuhr durch die (0·1 bzw. 0·2 mm starken, aus Kupfer bestehenden) Zuführungsdrähte, wurde die von CLUSIUS[1]) angegebene Anordnung benutzt, bei welcher die Drähte auf eine Länge von etwa 12 cm mittels WOODscher Legierung in eine rinnenförmige Vertiefung des adiabatischen Mantels eingebettet sind, so dass sie mit demselben in gute thermische Berührung treten[2]).

Die Metallapparatur wurde von unten in das zunächst offene Glasgefäss *D* eingeführt, alsdann wurde dasselbe halbkugelförmig zugeschmolzen; hierbei dienten die beiden Glimmerscheiben *E* und *F* als Strahlungsschutz für die Metallapparatur. Die Zentrierung des Messingzylinders in dem Glasgefäss geschah ähnlich wie beim Messgefäss durch Messingstifte. Das Glasgefäss war in seinem oberen Teile zur Verhinderung von äusserer Einstrahlung versilbert. Mittels des Zuleitungsrohres *G* konnte das Ganze an die Vakuumapparatur angeschmolzen werden. Die Durchgangsstelle der Kapillaren und der Messkabel *K* wurde mittels eines Kolophonium-Wachskittes abgedichtet. Die Dimensionen der Messapparatur waren so gewählt, dass dieselbe bequem in einem hohen, etwa $2^1/_4$ Liter fassenden DEWAR-Gefäss Platz hatte, in welchem der Spiegel der Badflüssigkeit (flüssige Luft) ohne allzu grossen Verbrauch längere Zeit hindurch konstant gehalten werden konnte.

b) Elektrische Heizvorrichtung.

Zum Heizen des Messgefässes wurde ein dünner Konstantandraht von etwa 580 Ω Widerstand benutzt. Derselbe war über einem dünnen Seidenpapier in Windungen möglichst konstanten Abstands um das Gefäss gewickelt, wobei die etwas massiveren Kappen mit einer engeren

---

[1]) K. CLUSIUS, Z. physikal. Chem. (B) **3**, 45. 1929. [2]) Um Fehler durch mangelhafte Isolierung zu vermeiden, wurden dieselben zu drei voneinander getrennten Kabeln vereinigt, die vor dem Einbau in heissem Paraffin ausgekocht wurden.

Bewicklung versehen werden mussten, um eine tunlichst gleichmässige Erwärmung zu ermöglichen.

Über diesen Heizdraht war der Thermometerdraht gewickelt. Beide Drähte waren in einem bewährten Terpentinlack eingebettet, so dass ein guter Wärmekontakt zwischen den Drähten und der Metallwand des Messgefässes gewährleistet war.

Die zugeführte Energie wurde durch Messung von Stromstärke, Heizzeit und Widerstand der Heizwicklung ermittelt. Das Messen der Stromstärke geschah in bekannter Weise durch Kompensation der EMK eines Normalelements durch den Spannungsabfall längs eines Präzisionswiderstands; als Nullinstrument diente ein empfindliches ZEIGER-Galvanometer (Türmcheninstrument). Mittels passend gewählter parallel geschalteter Schiebewiderstände konnte leicht während einer Heizperiode die Zeigerstellung auf Null gehalten werden, da die Widerstandsänderung derselben auch innerhalb eines grösseren Temperaturbereichs nur sehr gering war. Der Heizdraht konnte vor und nach jedem Einzelversuch durch Betätigung einer Wippe in die zur Temperaturmessung benutzte WHEATSTONEsche Brückenanordnung eingeschaltet werden und sein Widerstand auf $0{\cdot}2^0/_{00}$ genau gemessen werden. Die Heizstromstärke betrug bei allen Versuchen 40·73 Milliamp.

Zur Zeitmessung diente eine Stoppuhr mit $^1/_{50}$-Sekunden-Einteilung, der Gang derselben wurde von Zeit zu Zeit mit einer gut gehenden Taschenuhr verglichen. Die Heizzeit dürfte bis auf $0{\cdot}3^0/_{00}$ genau gemessen sein; es handelt sich bei allen Messungen um Heizzeiten von 45 bis 130 Sekunden. Heizstromkreis, Kompensationsstromkreis und Stoppuhr wurden durch eine Schaltvorrichtung gleichzeitig betätigt[1]).

c) Temperaturmessung.

Zur Temperaturmessung wurde ein Platindraht von etwa 0·05 mm Durchmesser verwandt, dessen Gesamtwiderstand bei 0° etwa 110 Ω betrug. Der Widerstand wurde gemessen durch eine WHEATSTONEsche Brückenschaltung im Brückenverhältnis 1:1. Der Widerstand der Zuleitungsdrähte wurde durch Anbringung von drei Zuleitungen in bekannter Weise eliminiert. Als Nullinstrument für die Brückenschaltung diente ein DIESSELHORSTsches Spiegelgalvanometer der Firma Siemens & Halske. Der Nullwiderstand des Platinthermometers wurde

[1]) Siehe Handbuch der Experimentalphysik, Bd. VIII, 1, S. 77. Leipzig 1929.

von Zeit zu Zeit kontrolliert und nur geringe Änderungen festgestellt. Der Anschluss der Angaben des Widerstandsdrahtes an die normale Temperaturskala wurde in der üblichen Weise durch einige Widerstandsmessungen bei bekannten (mittels des Sauerstoffdampfdruckthermometers festgelegten) Temperaturen und Verwendung der MATTHIESSEN-NERNSTschen α-Regel hergestellt.

d) Sonstige apparative Vorrichtungen (zur Bestimmung der Molmenge des Gases usw.).

Fig. 2 zeigt schematisch die Gesamtapparatur. Auf derselben bedeutet *H* die eigentliche Messapparatur (Fig. 1). Die Füllung des Messgefässes geschah von der Vorratsbombe *M* aus. Ein Stahlgefäss *O*,

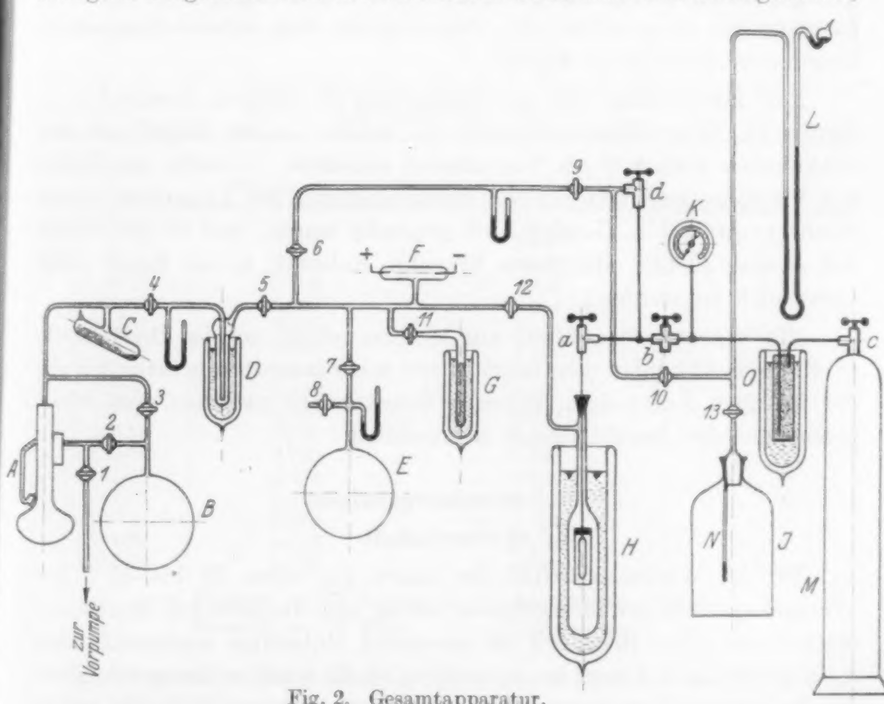


Fig. 2. Gesamtapparatur.

das mit aktiver Kohle gefüllt war und in flüssige Luft tauchte, diente zur Reinigung[1]). Der Füllungsdruck, etwa 50 Atm., wurde vom

[1]) Da der Druck während des Durchleitens durch das mit Holzkohle gefüllte Gefäss dauernd anwuchs, war nicht zu befürchten, dass adsorbierter Wasserstoff, welcher eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des Parawasserstoffs zeigen müsste, in das Messgefäss gelangte.

Präzisionsmanometer K abgelesen. Bei der Überfülleitung kamen als Abschlussorgane drei Hochdrucknadelventile a, b, c zur Verwendung, die nach beiden Seiten hin absolut dicht hielten[1]).

Zur Bestimmung der Molmenge des im Calorimeter befindlichen Versuchsgases, die nach Beendigung der calorimetrischen Messungen vorgenommen wurde, diente das 6·836 Liter[2]) fassende evakuierte Gefäss J, in welches das Gas über die Ventile a, d und den Hahn 10 eingeleitet wurde. Die Temperatur im Innern konnte mittels des Quecksilberthermometers N, der Druck an dem Quecksilbermanometer L abgelesen werden[3]).

Die Berechnung erfolgte auf Grund des Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gasgesetzes; die Abweichungen vom idealen Gaszustand konnten vernachlässigt werden.

Zur Herstellung des im Calorimeter H nötigen Hochvakuums diente die Quarzdiffusionspumpe A, welche in der Regel auf den evakuierten Ballon B als Vorvakuum arbeitete. C stellt ein Gefäss mit Phosphorpentoxyd dar zur Trockenhaltung der Apparatur, D ein Ausfrierrohr, das in flüssige Luft getaucht wurde, und G ein solches mit aktiver Kohle. (Letzteres brauchte indessen in der Regel nicht verwendet zu werden.)

Ein Vorratsgefäss E war mit Helium gefüllt, um im Bedarfsfalle (z. B. beim Abkühlen des Calorimeters von Zimmertemperatur auf die der flüssigen Luft) einen guten Wärmekontakt zwischen dem Messgefäss und der Badflüssigkeit herzustellen.

3. Versuchsergebnisse.

a) Genauigkeit.

Da die Wärmekapazität des Gases nur etwa 25 bis 32% der Wärmekapazität des Messgefässes betrug und die gesuchte Rotationswärme nur einen Bruchteil der gesamten Molwärme ausmacht, kam es in erster Linie darauf an, zu prüfen, ob die relative Messgenauigkeit der benutzten Versuchsanordnung hinreichend gross, d. h. die Streu-

[1]) Die Ventile wurden uns liebenswürdigerweise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt. [2]) Einschliesslich des einige Kubikzentimeter betragenden Volumens der Zuleitungsrohre. [3]) Zu der so ermittelten Molzahl kam selbstverständlich noch die in dem Messgefäss bei dem abgelesenen Druck und der besonders gemessenen Temperatur desselben bei Beendigung des Überströmens zurückbleibende Molmenge, die rund 1% der Gesamtmenge betrug.

fehler der Einzelmessungen genügend klein waren[1]). Letztere hängen nun in erster Linie von der Grösse und der Gleichmässigkeit der Temperaturgänge vor und nach der Heizung ab. Durchschnittlich betrug die gesamte Gangkorrektion 2 bis 3% der beobachteten Temperaturerhöhung; da die Gänge sehr gleichmässig waren, darf man annehmen, dass die Unsicherheit der Gangkorrektion 5% nicht wesentlich übersteigt; im Durchschnitt wäre danach ein zufälliger Fehler der Einzelmessungen von etwa 1 bis 1·5‰ zu erwarten. Dass diese Schätzung ungefähr zutrifft, zeigt die Tabelle 2, in welcher ein Teil der Ergebnisse der wiederholt ausgeführten Leergefässmessungen, sowie deren Abweichungen gegenüber dem graphischen Mittelwert wiedergegeben sind.

Tabelle 2. Wärmekapazität C des Leergefässes zwischen 89° und 160° abs.

T	C (Einzelmessung)	C (graphischer Mittelwert)	Δ (Prozent)
+ 89·39	2·355	2·350	+ 0·21
○ 93·49	2·501	2·503	− 0·08
× 99·17	2·702	2·707	− 0·18
× 105·27	2·908	2·914	− 0·21
+ 114·52	3·196	3·200	− 0·12
× 116·79	3·268	3·268	± 0·00
+ 120·83	3·369	3·372	− 0·09
× 122·80	3·430	3·427	+ 0·09
× 129·05	3·580	3·580	± 0·00
○ 135·68	3·735	3·739	− 0·11
ó 136·38	3·750	3·752	− 0·05
× 141·62	3·862	3·865	− 0·08
× 147·73	3·992	3·989	+ 0·08
ó 149·90	4·029	4·032	− 0·07
○ 154·62	4·118	4·118	± 0·00
ó 156·88	4·153	4·157	− 0·10

× Messung am 19. Februar. ○ Messung am 7. März.
+ Messung am 12. März. ó Messung am 6. Mai.

[1]) Systematische Fehler fallen demgegenüber weniger ins Gewicht, da diese bei der Differenzbildung nicht vergrössert werden. Dieselben lassen sich bekanntlich bei der elektrischen Vakuumcalorimetrie leicht in engen Grenzen halten. Nimmt man im vorliegenden Falle an, dass der Fehler der elektrischen Energiemessung 0·03%, der der Temperaturmessung 0·5%, der bei der Bestimmung der Molzahl 0·2% betrug, so ist der systematische Gesamtfehler auf etwa 0·5% einzuschätzen. Die Heizdichte war bei den Versuchen stets so gering, dass nach unseren Erfahrungen Wärmeverluste infolge einer äusseren Überheizung, die bei starker Energiezufuhr (Messungen von Schmelzwärmen und dergleichen) zuweilen auftreten, als ausgeschlossen zu bezeichnen sind.

Es ist hiernach zu erwarten, dass im Durchschnitt der zufällige Fehler der Einzelmessung, bezogen auf die Molwärmen des H_2 etwa 0·5%, bezogen auf die Rotationswärme etwa 1·5% beträgt.

b) Zahlenwerte.

Die wiederholte Untersuchung einer H_2-Füllung, bei welcher sich 0·2448 Mole in einem Messgefäss befanden, führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 3.

Versuchsreihe 1. 0·2448 Mole H_2. Messung am 19. Februar 1929 (unmittelbar nach der Füllung).

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_v [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
94·12	3·349	2·529	0·820	3·343	0·363
100·42	3·598	2·751	0·847	3·458	0·478
106·64	3·822	2·960	0·862	3·518	0·538
112·52	4·024	3·142	0·882	3·602	0·622
118·63	4·213	3·318	0·895	3·658	0·678
136·62	4·709	3·760	0·949	3·876	0·896
142·89	4·847	3·890	0·957	3·910	0·930
148·98	4·991	4·000	0·991	4·042	1·062

Tabelle 4.

Dieselbe Füllung wie in Tabelle 3. Messung am 25. Februar 1929.

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_v [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
99·78	3·594	2·731	0·863	3·525	0·545
105·62	3·807	2·926	0·881	3·600	0·620
111·42	4·009	3·108	0·901	3·685	0·702
117·30	4·205	3·280	0·924	3·776	0·796
135·01	4·708	3·724	0·984	4·021	1·041
141·14	4·842	3·852	0·990	4·049	1·069
146·99	4·992	3·971	1·021	4·171	1·191

Tabelle 5.

Dieselbe Füllung wie in Tabelle 3. Messung am 3. März 1929.

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_v [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
89·72	3·203	2·368	0·835	3·412	0·432
95·98	3·452	2·599	0·853	3·486	0·506
108·17	3·912	3·008	0·904	3·694	0·714
113·96	4·112	3·183	0·929	3·796	0·816
119·83	4·316	3·352	0·964	3·940	0·960
125·69	4·476	3·500	0·976	3·989	1·009
131·54	4·641	3·640	1·001	4·091	1·111
137·25	4·803	3·775	1·028	4·200	1·220
145·38	4·980	3·940	1·040	4·249	1·269

Im Anschluss hieran gelangte Wasserstoff zur Messung, der 4 Tage lang unter einem Druck von 180 Atm. bei etwa 70° abs. in Berührung mit Platinasbest gehalten war. Wir vermuteten, dass es durch diese Massnahmen möglich sein werde, die Gleichgewichtskonzentration des Parawasserstoffs $\gamma_p = 0{\cdot}56$ zu erreichen, wie indessen die folgende Tabelle 6 lehrt (vgl. auch besonders Fig. 3), war die Umwandlung nur bis etwa 43% Parawasserstoff fortgeschritten.

Tabelle 6. Versuchsreihe 2. 0·2460 Mole. Messung am 18. März 1929.

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
90·61	3·251	2·401	0·850	3·455	0·475
95·84	3·477	2·594	0·883	3·590	0·610
101·91	3·708	2·801	0·907	3·687	0·707
107·98	3·937	3·001	0·936	3·804	0·824
114·14	4·165	3·189	0·976	3·967	0·987
120·45	4·359	3·367	0·992	4·031	1·051
126·91	4·544	3·530	1·014	4·123	1·143
133·06	4·730	3·680	1·050	4·270	1·290
139·13	4·872	3·812	1·060	4·310	1·330
142·56	4·952	3·882	1·070	4·351	1·371
145·53	5·045	3·941	1·104	4·487	1·507

Schliesslich wurden noch Messungen mit einer Wasserstoffprobe ausgeführt, die 7 Tage bei 100 Atm. ohne Anwesenheit eines Katalysators auf einer Temperatur von etwa 82° gehalten war; die Ergebnisse derselben sind in der Tabelle 7 wiedergegeben.

Tabelle 7. Versuchsreihe 3. 0·2905 Mole. Messung am 1. Juni 1929.

T [Grad abs.]	C (gefüllt) [cal/Grad]	C (leer) [cal/Grad]	ΔC [cal/Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]	c_r [cal/Mol, Grad]
95·10	3·620	2·560	1·049	3·610	0·630
100·88	3·851	2·763	1·088	3·746	0·766
106·38	4·051	2·947	1·104	3·803	0·823
111·77	4·228	3·112	1·116	3·843	0·863
117·88	4·459	3·291	1·168	4·020	1·040
124·16	4·650	3·456	1·194	4·111	1·131
130·21	4·839	3·605	1·234	4·250	1·270
137·05	5·002	3·760	1·242	4·278	1·298
143·60	5·177	3·899	1·278	4·402	1·422
150·53	5·331	4·034	1·297	4·477	1·497

4. Besprechung der Ergebnisse.

a) Rotationswärme.

Die in Tabelle 3 bis 7 angegebenen Zahlenwerte der Rotationswärme sind graphisch auf Fig. 3 dargestellt, in welche ausserdem noch eine Anzahl älterer c_r-Werte für gewöhnlichen Wasserstoff, sowie

die in der nachfolgenden Arbeit für nahezu reinen Parawasserstoff erhaltenen Ergebnisse aufgenommen sind. Man erkennt, dass die bereits nach 6 tägigem Warten (ohne Verwendung eines Katalysators) erhaltene Zahlenreihe (Tabelle 4) eine Änderung der Rotationswärme anzeigt, welche die Grösse der Versuchsfehler um das mehrfache übersteigt. Damit konnte das Vorhandensein zweier H_2-Modifikationen von verschiedener spezifischer Wärme, von denen sich die eine in die andere bei tiefer Temperatur umwandelt, als qualitativ erwiesen gelten.

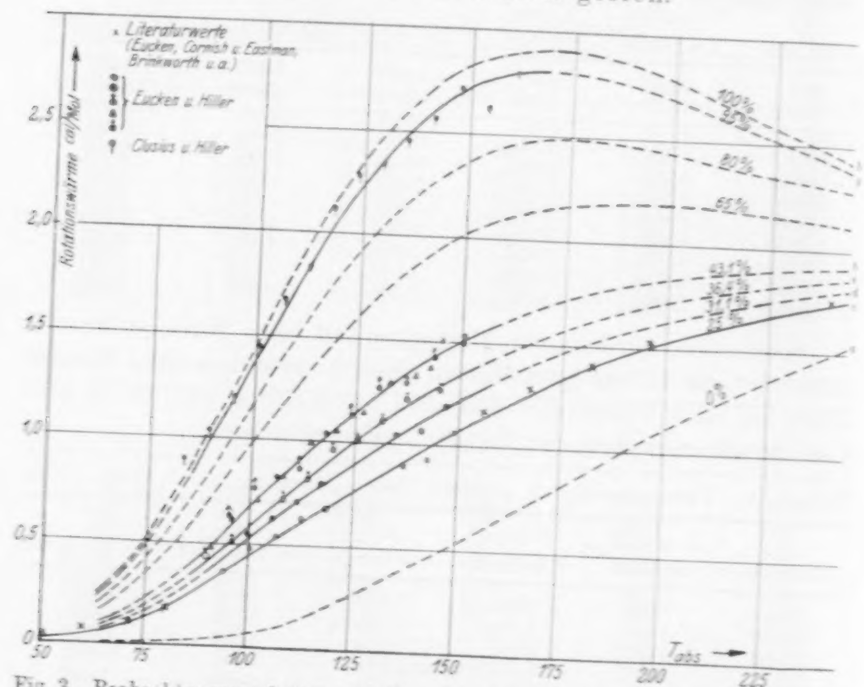


Fig. 3. Beobachtungsergebnisse und theoretische Kurven für die Rotationswärme des Wasserstoffs bei verschiedenem Gehalt an Parawasserstoff.

Die quantitative Prüfung der oben besprochenen Ansätze geschah in der Weise, dass für bestimmte Molenbrüche γ_p des Parawasserstoffs (anstatt 0·25) 0·311, 0·364, 0·431 und 0·95 der Verlauf der Rotationswärme nach Gleichung (6) [unter Verwendung von (2) und (3)] berechnet wurde, wodurch man zu den punktiert gezeichneten Kurven *d*, *e*, *f*, *g* gelangt. Wie man erkennt, schmiegen sich die Beobachtungen den Kurven durchaus befriedigend an; bemerkenswert

ist insbesondere, dass das von der Theorie geforderte Maximum der Rotationswärme des Parawasserstoffs bei etwa 170° bei der Kurve g deutlich hervortritt. Insgesamt kann es nach unseren Ergebnissen wohl keinem Zweifel mehr unterliegen, dass die Reihen (2) und (3) mittels (4) die richtigen Ausdrücke für die Rotationswärme der beiden H_2-Modifikationen liefern und daher ihre statistische Energieverteilung zutreffend wiedergeben.

b) Umwandlungsgeschwindigkeit.

Zwar entsprach eine genauere Verfolgung der Umwandlungsgeschwindigkeit und der sie bedingenden Einflüsse nicht dem eigentlichen Plan unserer Untersuchung, doch lassen sich aus unseren Beobachtungen trotzdem einige diesbezügliche, wenn auch provisorische Schlussfolgerungen ziehen, die immerhin von Interesse sein dürften, da sie die Arbeit Bonhoeffers und Hartecks in einigen Punkten ergänzen.

α) Zunächst zeigt sich, dass die Umwandlung bei konstantem Druck befriedigend dem für eine vollständige monomolekulare Reaktion gültigen Ansatz

$$\frac{1}{0{\cdot}4343\,(1+K)\cdot t}\log\frac{0{\cdot}75 - K\cdot 0{\cdot}25}{1-(1+K)\cdot\gamma_p} = k \tag{7}$$

folgt, da sich mit demselben unter Verwendung des für 82° aus Tabelle 1 zu entnehmenden Wertes $K = 1$ die nach 6 Tagen und $12\,^3/_4$ Tagen festgestellte Zunahme des Parawasserstoffs bei der zweiten und dritten Reihe der ersten Versuchsgruppe befriedigend wiedergeben lässt.

Tabelle 8. Geschwindigkeitskonstante k der Umwandlung unter verschiedenen Bedingungen.

Versuchsreihe	T in Grad	K	k (rezipr. Tage)	Konzentration (Mol/Liter)
1	etwa 82	1·0	0·0241	5·5
3	„ 82	1·0	0·0921	etwa 12·5
Bonhoeffer u. Harteck[1]	82	1·0	0·134	„ 14·0
2	etwa 70	0·78	0·121	„ 17
Flüssiger Wasserstoff nach Bonhoeffer u. Harteck[1]	20·4	0	0·180	35

β) Die aus unseren Versuchen mittels Gleichung (7) zu berechnenden Geschwindigkeitskonstanten k sind in Tabelle 8

[1]) Bonhoeffer und Harteck, loc. cit., S. 106.

zusammengestellt, in welche wir auch noch die Ergebnisse zweier Beobachtungen Bonhoeffers und Hartecks bei 82° und 20·4° (flüssiger Wasserstoff) aufgenommen haben.

Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeitskonstante bei einer bestimmten Temperatur stärker als proportional mit der Konzentration (in dem untersuchten Intervall etwa annähernd proportional dem Quadrat derselben) zunimmt. Leider mussten indessen bei unseren Versuchen die Konzentrationen so hoch gewählt werden, dass nach ihnen kein sicheres Urteil über das Verhalten der Umwandlungsgeschwindigkeit bei geringen Drucken möglich ist. Wir halten es für wahrscheinlich, dass sich die Geschwindigkeitskonstante bei 82° bei geringen Dichten linear mit der Konzentration zunimmt (vgl. Fig. 4), was soviel besagen würde, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der Zahl der Zusammenstösse proportional ist, dass also für eine Umwandlung einer Molekel ein Zusammenstoss mit einer beliebigen zweiten Molekel erforderlich ist[1]. Die bei hohen Dichten etwa quadratische Zunahme der Geschwindig-

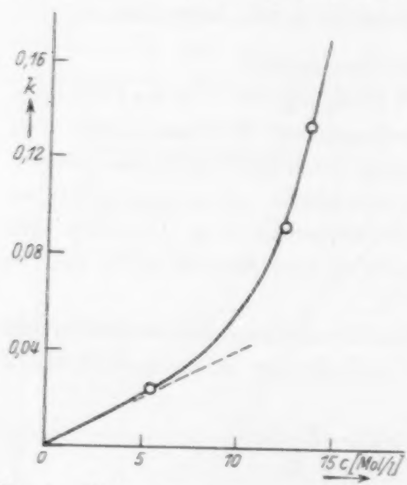


Fig. 4. Abhängigkeit der Konstanten k der Umwandlungsgeschwindigkeit von der Konzentration (bei 80° abs.).

[1]) Etwas Derartiges erscheint von vornherein durchaus plausibel, denn wenn man annimmt, dass die Orthowasserstoffmolekel spontan in gewissen Zeitpunkten in einen Zustand gelangt, in welchem an sich eine Umwandlung in Parawasserstoff möglich ist, so kann dieselbe (da die Möglichkeit einer Ausstrahlung fehlt) nur dann realisiert werden, wenn gleichzeitig ein Zusammenstoss mit einer zweiten Molekel erfolgt, da nur auf diese Weise die überschüssige Rotationsenergie des Orthowasserstoffs durch Verwandlung in Translationsenergie abgegeben werden kann. Eine Verwirklichung der an sich vorhandenen, aber meistens latent bleibenden Umwandlungsmöglichkeiten, kann daher um so häufiger eintreten, je grösser die Zahl der Zusammenstösse, d. h. um so höher der Druck ist. Diese Auffassung bietet auch eine einfache Erklärung für den Befund Bonhoeffers und Harteckss, nach dem die Umwandlungsgeschwindigkeit im adsorbierten Zustand erheblich grösser ist als im Gasraum: da hier die überschüssige Rotationsenergie des Orthowasserstoffs jederzeit von dem Adsorbens aufgenommen werden kann, führt jede latente Umwandlungsmöglichkeit tatsächlich zur Umwandlung.

keitskonstanten erklärt sich dann einfach dadurch, dass in diesem Gebiet wegen des merklich ins Gewicht fallenden Eigenvolumens der Molekeln die Zahl der Zusammenstösse stärker als proportional mit der Konzentration anwächst.

γ) Die beiden letzten in Tabelle 8 angegebenen Versuche sind nicht ohne weiteres mit den vorangehenden vergleichbar, so dass sie nur zu qualitativen Schlüssen verwendbar sind. Zunächst zeigt sich, dass die Versuchsreihe 2, bei welcher Platinasbest als Katalysator benutzt wurde, sich gut in die übrigen Reihen einordnet; es ergibt sich also, dass Platin bei tiefer Temperatur die Umwandlung nicht katalysiert, während es sie nach Bonhoeffer und Harteck bereits bei Zimmertemperatur stark beschleunigt. Dieser negative Befund erscheint uns aus dem Grunde bedeutungsvoll, weil er es wahrscheinlich macht, dass auch die aus Eisen bestehenden Gefässwände nicht katalytisch wirksam waren, dass sich also die von uns gemessene Umwandlungsgeschwindigkeit tatsächlich auf die homogene Gasphase bezieht.

δ) Wäre die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur unabhängig, so wäre bei den beiden Versuchen bei 70° und 20·4° im Hinblick auf die bei 82° festgestellte beträchtliche Dichteabhängigkeit erheblich grössere k-Werte zu erwarten, als sie tatsächlich ermittelt wurden. Es ergibt sich also, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit im homogenen Gasraum (bezogen auf gleiche Dichte) zwischen 82° und 20° abs. mit sinkender Temperatur, wenn auch nicht allzu beträchtlich, abnimmt. Auch diese Aussage steht mit den Ergebnissen Bonhoeffers und Hartecks in Einklang, da diese Autoren (loc. cit. S. 108) fanden, dass sich bei Zimmertemperatur unter hohem Druck (etwa bei einer Konzentration von 14 Mol/Liter) ein grosser Teil des bei tiefer Temperatur gebildeten Parawasserstoffs bereits in wenigen Stunden in Orthowasserstoff zurückverwandelt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet. Desgleichen danken wir Herrn Dr. Ing. K. Clusius für seine wertvollen Ratschläge und seine tätige Hilfsbereitschaft bei den Messungen.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

Die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs in festem, flüssigem und gasförmigem Zustande.

Von

Klaus Clusius und Kurt Hiller.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 29.)

Es wird eine relativ einfache Anordnung beschrieben, die Parawasserstoff in grösseren Mengen herzustellen und zu komprimieren erlaubt. Die spez. Wärmen von flüssigem und festem Parawasserstoff und seine Schmelzwärme werden ermittelt und innerhalb der Fehlergrenzen mit denen des gewöhnlichen Wasserstoffs übereinstimmend gefunden. Die spez. Wärme des Parawasserstoffs überschreitet bei 115° abs. den klassischen Wert für den zweiatomigen Rotator in Übereinstimmung mit dem theoretisch geforderten Verlauf und wird bis zu dem Wert von 2·7 cal bei 160° abs. quantitativ verfolgt.

In der voranstehenden Arbeit ist von A. Eucken und K. Hiller[1]) gezeigt worden, dass gewöhnlicher Wasserstoff, den man unter erhöhtem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft mehrere Tage stehen lässt, eine Verschiebung des bei Zimmertemperatur vorhandenen Gleichgewichtes zwischen Ortho- und Parawasserstoff zugunsten des letzteren erfährt, was sich durch eine Zunahme der Rotationswärme bemerkbar macht. Eine Reindarstellung der Paraform ist jedoch bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht möglich, wie direkt aus den Zustandssummen erschlossen werden kann; erst bei etwa 20° abs. liegt das Gleichgewicht zu 99,7% auf der Seite der Paraform. Wie nun Bonhoeffer und Harteck[2]) nachgewiesen haben, lässt sich katalytisch die Einstellung des Gleichgewichts erzwingen: Man braucht nur bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs an Holzkohle Wasserstoff absorbieren und später wieder verdampfen zu lassen, um praktisch reinen Parawasserstoff zu erhalten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, einige thermische Daten des Parawasserstoffs möglichst genau zu bestimmen, zumal ein Teil der erforderlichen Apparatur schon vorhanden war. Einmal richteten wir unser Augenmerk auf die interessante Forderung der Theorie, dass Parawasserstoff zwischen 115 und

---

[1]) A. Eucken und K. Hiller, Z. physikal. Chem. (B) **4**, 113. 1929. [2]) Bonhoeffer und Harteck, Berl. Ber. **1929**. 103.

etwa 300° abs. den klassischen Wert für die Rotationswärme des zweiatomigen Gases von $\frac{2}{2} R$ zeitweilig überschreiten und ein Maximum durchlaufen soll. Andererseits mussten im Hinblick auf die Tatsache, dass gewöhnlicher Wasserstoff eine Gasmischung ist, Messungen der spezifischen Wärme im festen und flüssigen Aggregatzustande von besonderem Interesse sein. Ausserdem schienen einige orientierende Versuche über eine eventuelle Schmelzpunktsverschiebung und Dampfdruckänderung von Wichtigkeit.

Eine Schwierigkeit schien zunächst in der Notwendigkeit zu liegen, den bei etwa Atmosphärendruck durch Adsorption gebildeten und danach abgepumpten Parawasserstoff möglichst schnell auf grossen Druck zu bringen, um ihn im Calorimeter messen zu können; doch konnte diese Aufgabe, wie später beschrieben, verhältnismässig einfach gelöst werden. Sehr hinderlich für unsere Bemühungen war der Umstand, dass unsere Versuche von vornherein auf eine relativ geringe Menge flüssigen Wasserstoffs eingestellt werden mussten, da wir bei dessen Herstellung allein auf die im Institut vorhandenen kleinen Apparate angewiesen waren. Es gelang jedoch die Durchbildung einer relativ einfachen Apparatur[1]), die vielleicht von allgemeinem Interesse sein dürfte und deshalb etwa genauer beschrieben werden soll.

Versuchsanordnung.

Die Hauptteile unserer Versuchsanordnung sind auf Fig. 1 schematisiert dargestellt. Aus einem Gasometer G strömte Bombenwasserstoff (elektrolytisch hergestellt 99·8% rein) zunächst durch ein Trockenrohr T mit Chlorcalcium, an das sich ein Absorptionsrohr A mit aktiver entgaster Kohle anschloss, die durch flüssige Luft gekühlt wurde. Das eigentliche Umwandlungsgefäss M hatte eine Füllung von hochaktiver Kohle[2]) und tauchte dauernd in flüssigen Wasserstoff, der vor zu rascher Verdampfung durch ein Dewargefäss mit flüssiger Luft geschützt wurde. Bei 20° abs. adsorbierten 85 g Kohle etwa 35 Liter Wasserstoff von Normaldruck; da die Dichte der aktiven Kohle etwa 1·57 beträgt, erfuhr der Wasserstoff eine Kompression im Verhältnis von 1:1200 wenn man den Raum der Kohlenstoff-

[1]) Zur Durchführung eines Versuchs kamen wir schliesslich mit etwa 2 Litern flüssigen Wasserstoffs und 20 Litern flüssiger Luft aus. [2]) Die Kohle wurde uns von der Auergesellschaft kostenlos zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken möchten.

atome berücksichtigt, der ja dem Wasserstoff nicht zugänglich ist. Die verschiedenen Kohlerohre konnten über die einzelnen Verbindungsleitungen mit einer Stahlpumpe und dem links unten skizzierten Hochvakuumaggregat bei gleichzeitigem Erhitzen auf 300° zunächst gut entgast werden. Zwei Quecksilbermanometer M' und M'' zeigten den Absorptionsdruck an, der sich auf etwa 600 mm *Hg* belief. Die Absorptionszeit wurde auf 10 Stunden ausgedehnt, da solange flüssiger Wasserstoff in dem Dewargefäss vorhanden war.

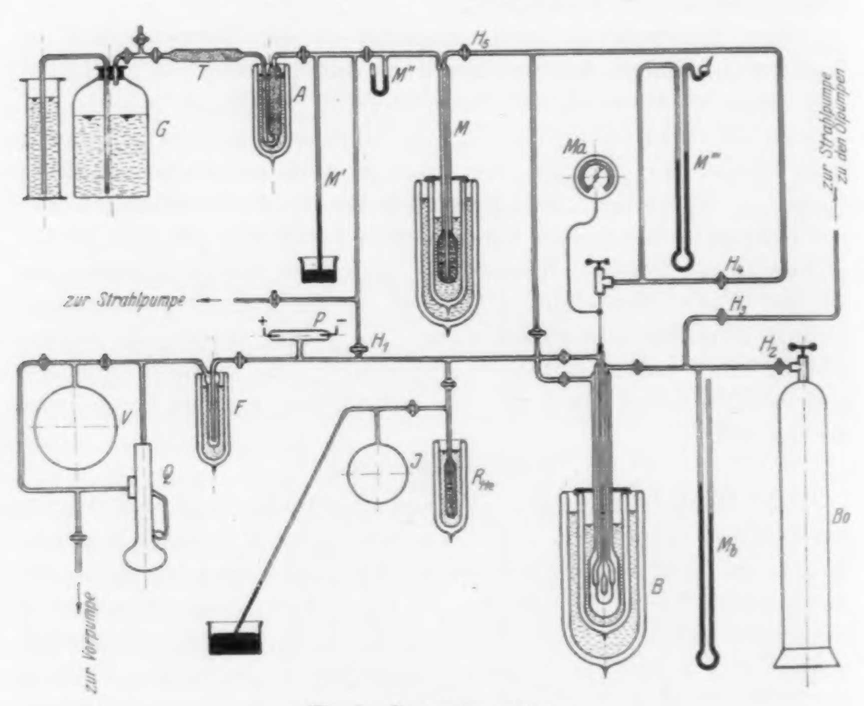


Fig. 1. Gesamtapparatur.

Inzwischen mussten an der rechts unten skizzierten Apparatur alle weiteren Vorbereitungen getroffen werden. Der gebildete Parawasserstoff sollte zuerst in die kleine Stahlbombe *B* (etwa 10 cm³ Inhalt) gebracht werden, in der die Messung der spezifischen Wärme im festen und flüssigen Zustande erfolgen konnte. Zu diesem Zwecke war *B* mit einem Heiz- und einem Temperaturmessdraht versehen, so dass Messungen der spezifischen Wärme nach der Methode des Vakuumcalorimeters möglich waren. Diese

Anordnung ist von einem von uns kürzlich ausführlich beschrieben und zu ähnlichen Aufgaben verwendet worden[1]). Ein dreifacher Glasmantel umgibt zunächst die Bombe *B*. Der mittelste kann über die Hähne H_2 und H_3 mit einer Wasserstoffbombe *Bo* von 2 Atm. Druck oder mit einem sehr leistungsfähigen Pumpenaggregat verbunden werden; die beiden anderen Mäntel können dagegen zum Temperaturausgleich mit etwas reinem Helium aus dem Rohr R_{He} gefüllt oder mit der Quarzpumpe zur thermischen Isolation auf Hochvakuum entleert werden.

Die Messbombe *B* steht durch eine dünne Neusilberröhre (0·8 mm innerer und 1·1 mm äusserer Durchmesser) mit einem Metallmanometer *Ma* und einem Hochdruckventil in Verbindung; von diesem führt eine Glasleitung einmal zu einem Quecksilbermanometer M''', an dem die Drucke mit einem Kathetometer abgelesen werden können, andererseits zu dem Gefäss *M*, in dem der Parawasserstoff gebildet wird. Um diesen nun aus *M* in die Stahlbombe *B* zu schaffen, wurden zuerst das Calorimeter *B*, sowie alle dazugehörigen Leitungen aufs beste evakuiert; dann kühlten wir die Glasmäntel um *B* mit flüssigem Wasserstoff ab und kondensierten ausserdem aus der Bombe *Bo* in den mittelsten Mantel etwa 30 cm³ flüssigen Wasserstoff. Dann entleerten wir den äussersten Mantel, während *B* weiter in der Heliumatmosphäre hängen blieb. Jetzt wurden etwa 20% des in *M* kondensierten Wasserstoffs mit der Stahlpumpe weggesaugt, um sicher zu sein, dass nur noch stark adsorbiert gewesener Wasserstoff aus den Poren der Kohle austrat. Schliesslich liessen wir den flüssigen Wasserstoff im mittelsten Mantel bei *B* unter stark vermindertem Druck sieden, bis er fest wurde (etwa 14° abs.) und öffneten die Hähne H_4 und H_5, durch die der Parawasserstoff am Grunde des Adsorptionsgefässes abgezogen werden konnte. Der Parawasserstoff kondensierte sich sofort in *B*, und es gelang auf diese Weise, in 40 Minuten etwa 7·5 Liter Gas in die Calorimeterbombe zu füllen. Nach Beendigung dieser Operation wurde das Ventil geschlossen, *B* mittels des festen Wasserstoffs auf 10° abs. abgekühlt, das Helium im Innenraum ausgepumpt und die spezifische Wärme des festen und flüssigen Kondensates in drei Messreihen bestimmt.

Zuletzt wurde noch eine Bestimmung der Rotationswärme des gasförmigen Parawasserstoffs vorgenommen, aus deren

[1]) Z. physikal. Chem. (B) **3**, 41. 1929.

Verhalten wir auch gleichzeitig den Prozentsatz an Parawasserstoff bestimmen konnten. Zu diesem Zwecke diente die in der voranstehenden Arbeit abgebildete Apparatur (Fig. 2), wobei das Ventil unseres Calorimeters B durch eine dünne Kapillare mit dem Ventil b des EUCKEN-HILLERschen Messgefässes verbunden wurde. Um diese Überführung des Wasserstoffs zu erwirken, musste er in B vollständig verdampft werden. Diese Aufgabe erledigte sich von selbst sehr einfach dadurch, dass wir atmosphärische Luft in den Raum um das Calorimeter einströmen liessen, wo sie sich sofort kondensierte und die Temperatur auf etwa 70° abs. steigen liess; es konnte so sämtlicher Wasserstoff binnen 1 Minute auf über 180 Atm. komprimiert und dann grösstenteils in die zweite Apparatur entspannt werden. Dort wurde seine spezifische Wärme, wie voranstehend beschrieben, sehr exakt zwischen 80° und 160° abs. gemessen. Den zwischen den Ventilen und in B verbleibenden Anteil füllten wir in die Messflasche I, um seine Menge zu ermitteln, da sie zur Berechnung der spezifischen Wärme des festen und flüssigen Zustandes berücksichtigt werden musste.

Ergebnisse.

Die Ergebnisse für die spezifische Wärme in festem und flüssigem Zustande sind in Tabelle 1 und Fig. 2 zusammengestellt. In der Tabelle sind von links nach rechts aufgeführt: die Mitteltemperatur T_m, die gesamte Wärmekapazität (Calorimeter + Inhalt) W_C, die Kapazität des Leergefässes W_L, die aus Blindversuchen gewonnen

Tabelle 1. 0·3558 Mole Parawasserstoff.

Versuchsreihe		T_m	W_C (Leergefäss + Inhalt)	W_L Leergefäss in cal	C_p	Θ_D
Fest	III	11·09	0·257	0·005	$0{\cdot}71_8$	$93{\cdot}_5$
	I	11·28	0·281	0·006	$0{\cdot}78_4$	$92{\cdot}_2$
	II	11·60	0·301	0·006	$0{\cdot}84_1$	$92{\cdot}_0$
	III	12·40	0·370	0·008	$1{\cdot}03_1$	$90{\cdot}_6$
	I	12·46	0·364	0·008	$1{\cdot}01_4$	$91{\cdot}_6$
Schmelzpunkt: 13·88° abs.						
Flüssig	II	15·14	1·227	0·015	$3{\cdot}45_2$	—
	III	15·40	1·276	0·016	$3{\cdot}58_8$	—
	II	16·36	1·323	0·019	$3{\cdot}71_5$	—
	III	16·58	1·327	0·020	$3{\cdot}72_3$	—
	II	17·90	1·431	0·024	$4{\cdot}00_7$	—
	III	18·02	1·404	0·025	$3{\cdot}92_8$	—

wurde und die Molwärme C_p mit der Debyeschen charakteristischen Temperatur Θ_D. Wie man bemerkt, fällt das Leergefäss, dessen äusserst kleiner Wärmeinhalt nur auf etwa 5% genau bestimmt werden konnte, sehr wenig ins Gewicht. Ein Blick auf Fig. 2, in der ältere Messungen mit angegeben sind, lehrt sofort, dass die spezifischen Wärmen von gewöhnlichem[1]) und Parawasserstoff innerhalb der Messgenauigkeit, die etwa 1 bis 1·5% betragen mag, gleich sind. Die Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen für gewöhnlichen festen Wasserstoff

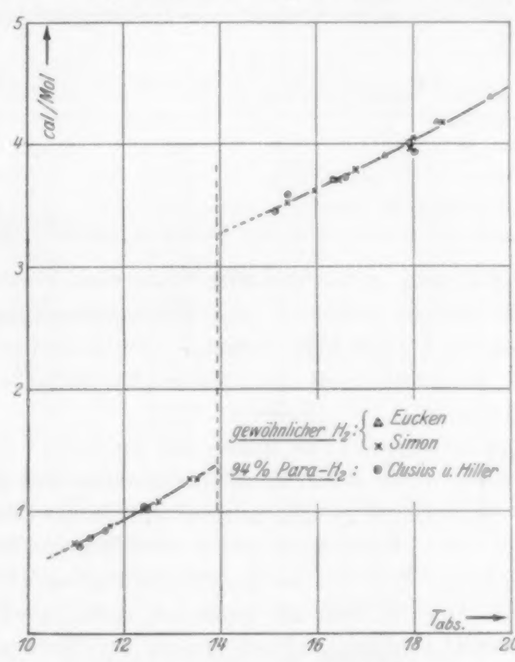


Fig. 2. Spezifische Wärmen C_p von festem und flüssigem Parawasserstoff.

ist vorzüglich, wobei noch zu bedenken ist, dass wir in diesem Gebiet eine gänzlich andere Grundlage für unsere Temperaturmessung als Simon und Lange verwandten. Während wir einem Bleidrahtthermometer den Vorzug geben, diente den erwähnten Autoren der Wasserstoffdampfdruck selbst zur Temperaturmessung. Die Θ-Werte steigen

[1]) A. Eucken, Vrhdlg. Physikal. Ges. 18, 4. 1916. F. Simon und F. Lange, Z. Physik 15, 312. 1923. Ferner haben noch W. K. Keesom und K. Onnes spezifische Wärmen am H_2 in diesem Temperaturgebiet ausgeführt, doch zeigen ihre Werte so grosse Streuung, dass sie unberücksichtigt bleiben sollen.

nach tiefen Temperaturen zu zwar ein wenig an, doch zeigen die Ergebnisse von Simon und Lange ebenfalls einen nahezu gleich grossen Gang in demselben Sinne. Oberhalb von 18° abs. konnten keine C_p-Werte mehr erhalten werden, da hier das Calorimeter bereits vollständig gefüllt war, so dass die weiteren Messungen nach C_v hinrückten. Bereits der letzte Messpunkt bei 18·02° ist dadurch etwas zu tief ausgefallen.

In den nächsten Zeilen ist die einzige von uns durchgeführte Schmelzwärmebestimmung mitgeteilt; die Heizung erfolgte von 13·70° bis 14·45° abs.:

Dem Kalorimeter zugeführte Energie	10·560 cal
„ Leergefäss „ „	0·008 „
„ festen H_2 „ „	0·102 „
„ flüssigen H_2 „ „	0·615 „
Schmelzwärme des Inhalts	9·835 cal
Schmelzwärme pro Mol für Parawasserstoff .	$28{\cdot}0_3$ „

Simon und Lange geben als Mittel aus zwei Versuchen 28·0 ± 0·15 cal an; die aussergewöhnlich gute Übereinstimmung mag Zufall sein; ein grösserer Unterschied zwischen gewöhnlichem und Parawasserstoff ist jedenfalls auch bei dieser physikalischen Konstante nicht festzustellen.

Die Schmelztemperatur haben wir zu 13·88° abs. ermittelt, nachdem wir zuvor unser Widerstandsthermometer mit gewöhnlichem schmelzenden Wasserstoff geeicht hatten, der in das Calorimeter eingefüllt worden war. Für diesen wurde als Tripelpunktstemperatur 13·95° abs. angesetzt. Der von uns ursprünglich gefundene Unterschied betrug zwar nur 0,04°, so dass wir zunächst 13·91° als Schmelzpunkt für Parawasserstoff erhielten. Doch musste der Wert aus folgendem Grunde noch um etwa 0·03° tiefer gesetzt werden: Es ist nämlich zu bedenken, dass wir unseren Eichwasserstoff zur Befreiung von Gasen, die unsere Kapillare hätten verstopfen können, mit Holzkohle und flüssiger Luft vorbehandelt hatten. Dabei musste mit Sicherheit schon eine merkliche Verschiebung des Gleichgewichts etwa bis zum Verhältnis 1:1 erfolgen; ausserdem war er schon etwa 6 Stunden flüssig, als wir unsere Beobachtung anstellen konnten, wodurch eine weitere Anreicherung der Paraform bewirkt worden ist.

Wir haben auch versucht, einige Dampfdrucke mit dem Manometer M''' zu messen. Bei gewöhnlichem Wasserstoff konnten wir nach einigen Verzögerungen durch Unterkühlungserscheinungen den

in der Literatur angegebenen Tripelpunktsdruck von 53·8 mm[1]) auf etwa ± 1 mm genau reproduzieren. Die Dampfdrucke des Parawasserstoffs dagegen stellten sich sehr schlecht ein; vermutlich vor allem deshalb, weil das Calorimeter für diesen Zweck zu sehr gefüllt war. Doch sind die Dampfdrucke des Parawasserstoffs eher höher als die des gewöhnlichen, im Einklang mit der Tatsache, dass der Schmelzpunkt nach tieferen Temperaturen zu verschoben erscheint.

Tabelle 2. 0·1927 Mole.

T_m	W_C Calorimeter + Inhalt	W_L Leergefäss	$\varDelta C$ Calorimeter-inhalt	$C_r + C_r$ beob.	C_r ber.	C_r beob.
83·68	2·875	2·128	0·747	3·877	0·750	0·897
89·50	3·131	2·357	0·774	4·017	0·955	1·037
95·31	3·376	2·570	0·806	4·183	1·192	1·203
100·98	3·622	2·770	0·852	4·423	1·405	1·443
106·62	3·855	2·958	0·897	4·655	1·652	1·675
112·42	4·064	3·135	0·928	4·816	1·856	1·836
117·97	4·280	3·298	0·982	5·098	2·053	2·118
123·49	4·457	3·442	1·015	5·266	2·208	2·286
129·50	4·618	3·592	1·026	5·322	2·366	2·342
135·33	4·778	3·730	1·048	5·437	2·491	2·457
141·53	4·930	3·860	1·070	5·550	2·608	2·570
147·79	5·063	3·965	1·098	5·694	2·683	2·714
154·43	5·193	4·112	1·081	5·609	2·743	2·629
161·18	5·341	4·228	1·113	5·772	2·785	2·792

In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse für die Rotationswärme C_r von etwa 95% Parawasserstoff mitgeteilt; die Benennung der einzelnen Spalten hat dieselbe Bedeutung wie in Tabelle 1; eine graphische Darstellung, aus der man den Verlauf der Rotationswärme am besten ersieht, ist in Fig. 3 der voranstehenden Arbeit eingezeichnet.

Besprechung der Ergebnisse.

Vom Standpunkt einer Auffassung, die die spezifische Wärme aus den Eigenschaften eines kräftebegabten Punktgitters ableitet, ist der Befund, dass die spezifische Wärme des Kondensats für gewöhnlichen, also auch für Ortho- und Parawasserstoff, gleich ist, nicht verwunderlich. Man kann nämlich annehmen, dass sich in erster Näherung der Verlauf des äusseren molekularen Kraftfeldes für beide Gase in der gleichen Weise wird darstellen lassen, so dass auch die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Atome nahezu denselben Charakter tragen muss.

[1]) K. Onnes und Braak, Comm. Leyden 95e.

Sehr interessant ist übrigens in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass Orthowasserstoff, dessen niederster Energiezustand mit $n = 1$ unterhalb von 20° abs. für praktisch alle Moleküle erreicht ist, gegenüber Parawasserstoff den relativ sehr hohen Überschuss von 336 cal ungemindert beibehält, da ja der tiefste Quantenzustand mit $n = 0$ dem Parawasserstoff vorbehalten und der Orthoform überhaupt nicht zugänglich ist. In der Flüssigkeitsphase ist dieser Umstand, dass die Orthoform stets noch mit einem Rotationsquant ausgestattet ist, kinetisch noch deutbar; doch bereitet es offenbar der Anschauung eine gewisse Schwierigkeit, einem Molekül auch in festem Zustande einen rotatorischen Freiheitsgrad zuzuerkennen. Man muss jedoch nach dem gegenwärtigen Stand der Versuche an dieser Möglichkeit unbedingt festhalten, da eine Verschiebung des Gleichgewichts zwischen Ortho- und Paraform bei vorübergehender Verfestigung schon in der Änderung der Schmelzwärme seinen Ausdruck finden müsste, was nun nach unseren Versuchen nicht zutrifft; der spätere Zustand der einzelnen Moleküle ist demnach offenbar von ihrer Vorgeschichte direkt abhängig. Interessant wären unseres Erachtens noch Versuche, ob nach längerer Wartezeit (etwa 24 Stunden) in der festen Phase nicht doch langsam eine Umwandlung stattfindet, so wie es in der Flüssigkeit der Fall ist.

Mit dem oben mitgeteilten Befunde, dass die spezifischen Wärmen im Kondensat für beide Modifikationen gleich gross sind, stehen jedoch einige andere Ergebnisse noch in einem gewissen Widerspruch. Einmal ist nämlich die Verschiebung des Schmelzpunktes zu berücksichtigen, die auch Bonhoeffer und Harteck[1]) gefunden haben; andererseits ist die Tatsache von Interesse, dass nach den genannten Autoren eine erhebliche Dampfdruckdifferenz zwischen gewöhnlichem und Parawasserstoff besteht. Während die Druckdifferenz für beide Gase in der Nähe der Schmelztemperatur des gewöhnlichen Wasserstoffs etwa 3·1 mm beträgt, zeigt Parawasserstoff beim Siedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffs einen um etwa 27 mm höheren Dampfdruck; daraus folgt, dass die Verdampfungswärme der Paraform um etwa 1% kleiner ist als die der Orthoform. Den Umstand, dass die Orthoform einen kleineren Dampfdruck zeigt, kann man offenbar nicht ohne weiteres deuten; denn die mit Rotationsenergie nicht

[1]) Nach Bonhoeffer und Harteck soll die Verschiebung 0·14° betragen, während nach unseren Beobachtungen nur 0·07° resultieren; diese geringe Diskrepanz bedarf noch einer Aufklärung.

behafteten Moleküle sollten eher eine gewisse Orientierung zueinander (im Sinne einer erhöhten VAN DER WAALSschen Attraktionskraft) als die übrigen Molekeln aufweisen, während aus dem tatsächlichen Verhalten der Gase gerade das Gegenteil folgt.

Bei einer Beurteilung der Versuchsergebnisse der Rotationswärme im Gaszustand ist wieder zu berücksichtigen, dass dem Leergefäss 70 bis 80% der Gesamtkapazität zufallen; jeder noch so kleine (unvermeidliche) Versuchsfehler geht in die spezifische Wärme des Gases ein und wird bei der Umrechnung auf das Mol etwa verfünffacht; er wird dann nochmals mehr als verdoppelt, da zur Ermittlung der Rotationswärme $\frac{3}{2}R$ bei Berücksichtigung der translatorischen Energie in Abzug gebracht werden müssen. Nur der Umstand, dass es überhaupt gelang, die Messungen mit einer Genauigkeit von 1 bis 1·5‰ durchzuführen, erlaubte eine exakte Prüfung, ob der Verlauf der DENNISONschen theoretischen Kurve in allen Einzelheiten erfüllt ist. Dies trifft nun in der Tat zu, wie sehr schön aus dem figürlichen Kurvenverlauf, aber auch aus einer Gegenüberstellung von $C_{r\,\text{beob.}}$ und $C_{r\,\text{ber.}}$ folgt. Die Überschreitung des Wertes $\frac{2}{2}R$ für den klassischen zweiatomigen Rotator erfolgt bei etwa 115° abs. und lässt sich bis etwa 2·7 cal bei 160° abs. quantitativ verfolgen. Damit dürfte das Problem, eine theoretische und zugleich mathematisch-analytische Fassung für den Verlauf der Rotationswärme des Wasserstoffs zu finden, in der DENNISONschen Darstellung ihre endgültige Lösung gefunden haben.

Schliesslich sei noch die Frage kurz gestreift, ob eine Isolierung oder wenigstens Anreicherung der Orthoform nicht möglich erscheint. Hier zeigt sich insofern eine eigentümliche Schwierigkeit, als kein Temperaturgebiet existiert, in dem eine Verschiebung zugunsten dieser Modifikation über das bei Zimmertemperatur herrschende Verhältnis hinaus erfolgt. Da ferner sämtliche Einwirkungen chemischer Natur höchst wahrscheinlich keine selektiven Eigenschaften gegenüber den beiden Modifikationen aufweisen werden, kommt wieder nur eine physikalische Trennung in Frage; doch versagen aus leicht ersichtlichen Gründen Diffusions- oder Absorptionsvorrichtungen und ähnliche Versuche. Offenbar kann man sich jedoch den Umstand nutzbar machen, dass Parawasserstoff einen etwas höheren Dampfdruck als Orthowasserstoff aufweist. Bläst man also gewöhnlichen Wasserstoff

in gewöhnlichen verflüssigten Wasserstoff ein, so wird eine geringe Verschiebung des Mischungsverhältnisses zugunsten der Orthoform in der Flüssigkeitsphase erfolgen. Zapft man nun einen Teil der Flüssigkeit ab, verdampft ihn völlig und benutzt ihn dann zum erneuten Einblasen in anderen Wasserstoff, so kann man bei Anwendung einer Anzahl solcher Kolonnen sicherlich eine Anreicherung der Orthoform in der Flüssigkeitsphase durchsetzen. Doch sieht man aus dem Gesagten bereits, dass eine Darstellung hochprozentigen Orthowasserstoffs sehr viel schwieriger ist als die der Paramodifikation, zumal auch ohne Katalysator in der Flüssigkeit eine dauernde Anreicherung der Paraform erfolgt.

Für sein dauerndes Interesse an dem Fortgange dieser Untersuchung möchten wir Herrn Prof. Dr. A. Eucken unseren besten Dank aussprechen. Desgleichen sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die mannigfache Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet, die die Durchführung dieser Untersuchung erst ermöglichte. Eine angenehme Pflicht ist es uns auch, unserem Kollegen, Herrn Dr. J. V. Vaughen, für seine vielseitige Hilfe bei der Herstellung des flüssigen Wasserstoffs herzlich zu danken.

Breslau, Physikal.-chem. Institut der Techn. Hochschule.

Demonstration der Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffmodifikationen.

Von

Hermann Senftleben.

(Eingegangen am 8. 6. 29.)

Es wird eine Versuchsanordnung beschrieben, die es ermöglicht, mit verhältnismässig einfachen Mitteln die Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffmolekülarten nachzuweisen und einem grösseren Auditorium sichtbar zu machen.

Im Anschluss an die Bekanntgabe[1] der Euckenschen Resultate über den Nachweis der Tatsache, dass gewöhnlicher Wasserstoff als eine Mischung zweier Komponenten anzusehen ist, habe ich im physikalischen Institut der Universität die im folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt, welche auf anderm Wege dies Ergebnis direkt zu demonstrieren gestatten.

Auf Grund der kinetischen Theorie der Gase besteht zwischen dem Koeffizienten der inneren Reibung eines Gases (K), dem Koeffizienten der Wärmeleitung (L) und der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen (C_v) die Beziehung[2]:

$$\frac{L}{K} = \text{const } C_v.$$

Aus den Beziehungen, welche zwischen den Grössen K, L, C_v und den molekularen Konstanten des Gases bestehen, ist zu schliessen, dass Änderungen der spezifischen Wärme mit solchen der Wärmeleitfähigkeit parallel laufen, dass also die von Eucken durch Messungen von C_v erhaltenen Ergebnisse auch im Verhalten des Wärmeleitvermögens zum Ausdruck kommen müssen. Da im hiesigen physikalischen Institut eine vollständige Apparatur zur Untersuchung des Wärmeleitvermögens von Gasen aufgebaut war[3], so konnten die

[1] Im physikal.-chem. Kolloquium der Techn. Hochschule am 5. März 1929. Naturwiss. vom 15. März 1929. [2] Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. II. Berlin 1929. [3] Vgl. die am Schluss dieser Mitteilung erwähnte Untersuchung von H. Senftleben und O. Richemeier.

Versuche ohne weiteres ausgeführt werden und ergaben sofort positive Resultate. Obwohl inzwischen die ausführlichen Versuche von BONHOEFFER und HARTECK[1]) erschienen sind, welche auf Grund der gleichen Überlegungen wie oben das Wärmeleitvermögen als Kriterium für den Zustand des Gases benutzt haben, scheint es mir doch nicht überflüssig, meine Beobachtungen mitzuteilen; denn sie zeigen, wie mit relativ einfachen Mitteln die Hin- und Rückverwandlung der beiden Wasserstoffkomponenten nachgewiesen und sogar im grösseren Auditorium sichtbar gemacht werden kann[2]).

Nach der Theorie von DENNISON[3]) ist das Mengenverhältnis der beiden Wasserstoffmolekülarten in normalem Wasserstoff bei höherer Temperatur 1:3; das Gleichgewicht verschiebt sich bei tiefen Temperaturen zugunsten der im gewöhnlichen Wasserstoff in kleinerer Menge befindlichen Komponente (des Parawasserstoffs). Wie aus den Untersuchungen von EUCKEN und BONHOEFFER und HARTECK hervorgeht, erfolgt die Einstellung des Gleichgewichts unter normalen Umständen ausserordentlich langsam (Halbwertszeit grösser als 1 Jahr), lässt sich aber durch hohen Druck oder durch Verwendung von geeigneten Katalysatoren (Kohle) beschleunigen. Eine auf solche Weise hervorgerufene Gleichgewichtsverschiebung äussert sich in veränderter spezifischer Wärme und damit auch in veränderter Wärmeleitfähigkeit des Gemisches. Da die Werte dieser Grössen für Parawasserstoff stets grösser als für Orthowasserstoff sind, so ist die eingetretene Mengenverschiebung der beiden Molekülarten an einer Zunahme der spezifischen Wärme bzw. des Wärmeleitvermögens zu erkennen. Die Grösse dieser Zunahme wächst mit abnehmender Temperatur; denn die von der Theorie geforderte Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur zeigt erst bei tiefen Temperaturen einen grossen Unterschied für die beiden Wasserstoffmodifikationen. Bei Zimmertemperatur verhalten sich diese fast gleich und erreichen schon beinahe den klassischen Wert. Dementsprechend erhielten BONHOEFFER und HARTECK, welche ihre Untersuchungen bei tiefen Temperaturen (in Bädern von flüssiger Luft bzw. flüssigem Wasserstoff) ausführten, starke Veränderungen des Wärmeleitvermögens. Bei den vorliegen-

---

1) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Naturwiss. vom 15. März 1929 und Sitzber. Preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. Kl. **102** bis **108**. 1929. 2) Die Versuche wurden in der Sitzung der naturwiss. Sektion der Schles. Ges. f. vaterl. Kultur am 14. Mai 1929 im grossen Hörsaal des physikal. Instituts der Universität vorgeführt. 3) DENNISON, Proc. Royal Soc. London **115**, 483. 1928.

den Versuchen, welche bei Zimmertemperatur ausgeführt wurden, um das Arbeiten bei tiefen Temperaturen zu vermeiden, waren nur sehr kleine Änderungen zu erwarten. So ist z. B. bei 10·5° C (283·5° abs.) der Wert[1]) der spezifischen Wärme für den Orthowasserstoff 2·382 R, für den Parawasserstoff 2·616 R. Entsprechend dem normalen Mischungsverhältnis 3:1 folgt daraus eine spezifische Wärme des Gemisches von 2·44 R. Bei der Temperatur der flüssigen Luft liegt nach der Theorie das Gleichgewicht der beiden Molekülarten bei einem Mengenverhältnis von etwa 1·2:1. Gelingt es, dies Gleichgewicht zu erreichen, und bringt man das entstandene Gemisch auf Zimmertemperatur, so sollte es einen Wert der spezifischen Wärme von 2·49 R zeigen. Der zu erwartende Effekt ist also nur von der Grössenordnung von ungefähr 2%; daher muss die Genauigkeit der Messmethode, wenn man ihn nachweisen will, möglichst weit gesteigert werden.

Zur Messung des Wärmeleitvermögens diente die bekannte Methode von SCHLEIERMACHER[2]). Ein elektrisch geheizter Draht ist in einem Gefäss, dessen Wände auf konstanter Temperatur gehalten werden, ausgespannt. Die Temperatur des Drahtes regelt sich durch das Wärmeleitvermögen des im Gefäss befindlichen Gases. Änderungen der Wärmeleitfähigkeit bedingen Änderungen der Temperatur des Drahtes und damit seines Widerstandes. Dieser kann mit einer WHEATSTONEschen Brückenanordnung mit grosser Genauigkeit gemessen werden. Bei den vorliegenden Versuchen wurde diese ohne Schwierigkeit soweit getrieben, dass noch Änderungen von 0·001% des Wärmeleitvermögens erkennbar waren. Der nach der obigen Rechnung bei 10° C zu erwartende Effekt musste also, auch wenn die Temperatur höher als 10° C war und die Einstellung des Gleichgewichtes nicht vollkommen abgewartet wurde, zu beobachten sein. Die Versuchsanordnung ist folgende: Das eigentliche Untersuchungsgefäss (aus Quarzglas) mit dem zentral ausgespannten einige hundertstel Millimeter dicken Messdraht befindet sich in einem grösseren Wassergefäss, um möglichst genaue Konstanz der Temperatur zu erzielen. Es kommuniziert mit einem Ansatzrohr, das pulverisierte aktive Kohle als Katalysator enthält. Die ganze Apparatur wird sorgfältig evakuiert und mit reinem Wasserstoff (durch ein Palladiumröhrchen

---

[1]) H. BEUTLER, Z. Physik 50, 594. 1928. [2]) A. SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. Phys. 34, 623. 1888. Betreffs Einzelheiten der Versuchsanordnung siehe H. SENFTLEBEN, Z. Physik 32, 922. 1925.

eingeleitet) von wenigen Zentimetern Druck gefüllt. Die Wheatstonesche Brückenanordnung wird abgeglichen und unter das Ansatzrohr ein Gefäss mit flüssiger Luft gebracht. Die Kohle adsorbiert sodann den grössten Teil des Wasserstoffs und bewirkt eine teilweise Umwandlung des Orthowasserstoffs in Parawasserstoff. Wird die flüssige Luft nach einigen Minuten entfernt, so stellt sich wieder der alte Druck im Gefäss her, das Brückengalvanometer zeigt aber deutlich eine Veränderung des Drahtwiderstandes an, die nur durch eine Erhöhung des den Draht heizenden Stromes rückgängig gemacht werden kann; d. h. es ist eine Zunahme des Wärmeleitvermögens eingetreten und damit die Zunahme der Parawasserstoffmenge gezeigt[1]).

Die Rückverwandlung geht, wie bereits erwähnt, im allgemeinen so langsam, dass sie nicht in kurzen Zeiten feststellbar ist. Erzwungen kann sie werden, wenn man den Wasserstoff durch „Stösse zweiter Art" in Atome dissoziiert. Wenn diese sich bei Zimmertemperatur vereinigen, so bilden sie wieder das gewöhnliche Wasserstoffgemisch (1:3). Der Versuch kann in der Weise durchgeführt werden, dass man von vornherein eine Spur Quecksilber im Messgefäss lässt. Bestrahlt man dann nach einer in flüssiger Luft erfolgten Umwandlung den Wasserstoff bei Zimmertemperatur mit einer gut gekühlten Quecksilberlampe, so wird vom Quecksilberdampf die Resonanzlinie 2537 ÅE absorbiert und die absorbierte Energie zur Dissoziation des Wasserstoffs verwandt[2]). Innerhalb einiger Minuten geht der durch die Umwandlung hervorgerufene Ausschlag des Galvanometers wieder zurück, ein Zeichen, dass der Wasserstoff wieder in seinem Ausgangszustand ist. Der Versuch kann mehrmals wiederholt werden.

Eine Rückverwandlung ist häufig auch zu erreichen, wenn man den umgewandelten Wasserstoff bei Zimmertemperatur eine Zeitlang über aktiver Kohle stehen lässt. Während der beschriebene Versuch der Umwandlung qualitativ verhältnismässig einfach zu zeigen ist, erfordert der Rückverwandlungsversuch, besonders wenn er quantitativ sein soll, eine Vorbehandlung von Gefässwänden und Messdraht. Auf Einzelheiten kann hier nicht eingegangen werden. Es sei dies-

[1]) Eine eventuell bei dem Versuch in das Messgefäss gelangte Verunreinigung würde, da der Wasserstoff das grösste Wärmeleitvermögen besitzt, eine Abnahme desselben, d. h. einen Galvanometerausschlag in entgegengesetzter Richtung bewirken. [2]) J. Franck und G. Cario, Z. Physik **11**, 161. 1922. H. Senftleben, Z. Physik **32**, 922. 1925.

bezüglich auf eine demnächst in der Physikalischen Zeitschrift erscheinende Abhandlung von H. Senftleben und O. Richemeier hingewiesen, in der gelegentlich der Messung der Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffmolekülen aus den Atomen die Fragen der Wandbehandlung eingehend erörtert werden.

Die bei den Versuchen benutzten Apparate sowie die Quarzapparaturen sind dem Verfasser in sehr dankenswerter Weise von der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt worden.

Breslau, Physikal. Institut der Universität.
23. Mai 1929.

Berichtigung.

In der Arbeit von CHR. WINTHER:

„Die Oxydation des Jodwasserstoffs im Dunkeln und im Lichte“

Z. physikal. Chem. (B) **3**, 315. 1929 ist folgendes zu berichtigen:

Auf S. 315 muss es in der 2. Zeile von oben heissen:

IV. **Vorausberechnung** der Lichtempfindlichkeit

statt: IV. Vorausbesprechung der Lichtempfindlichkeit.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.